Doctorat de 3ème Cycle
N° d'ordre

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

T H E S E
présentée pour obtenir le grade de docteur de 3e Cycle
spécialité : Sciences de la Terre
mention : Géologie Appliquée

par

Noël MAURIN

CONTRIBUTIONS A L'ETUDE EXPERIMENTALE
DU ROLE DE L'EAU DANS LA MISE EN SOLUTION
D'ELEMENTS CHIMIQUES CONSTITUTIFS DU BASALTE
ET DANS LA PRECIPITATION DE CERTAINS SELS
EN MILIEU MARIN (APPLICATION AU VOLCANISME SPILITIQUE).

soutenue le janvier 1972 devant la Commission d'examen

MM. R. MICHEL, Président
P. GIRAUD
Mme N. VATIN PERIGNON } Examinateurs
M. J.L. TANE

Doctorat de 3ème Cycle
N° d'ordre

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

T H E S E
présentée pour obtenir le grade de docteur de 3e Cycle
spécialité : Sciences de la Terre
mention : Géologie Appliquée

par

Noël MAURIN

CONTRIBUTIONS A L'ETUDE EXPERIMENTALE
DU ROLE DE L'EAU DANS LA MISE EN SOLUTION
D'ELEMENTS CHIMIQUES CONSTITUTIFS DU BASALTE
ET DANS LA PRECIPITATION DE CERTAINS SELS
EN MILIEU MARIN (APPLICATION AU VOLCANISME SPILITIQUE).

soutenue le janvier 1972 devant la Commission d'examen

MM. R. MICHEL, Président
P. GIRAUD
Mme N. VATIN PERIGNON
M. J.L. TANE
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je dédie cette thèse à Marie-Agnès
et à mes parents, auxquels j'exprime toute ma reconnaissance

AVANT-PROPOS,

Je remercie tout particulièrement,

Monsieur R. MICHEL, professeur à l'Institut de Géologie de Grenoble et professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Hydraulique de cette même ville,

Monsieur P. GIRAUD, professeur à l'Institut de Géologie de Grenoble,

Madame N. VATIN-PERIGNON, chargée de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique à l'Institut de Géologie de Grenoble,

Monsieur J.-L. TANE, maître assistant à l'Institut de Géologie de Grenoble,

Monsieur G. ROCCI, professeur de Géologie à l'Université de Nancy,

Monsieur R. BOZON, maître assistant à l'Institut National Polytechnique de Grenoble,

Monsieur R. MOLINS, ingénieur au laboratoire d'analyse, de recherche et d'essais chimiques de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

Je remercie également le personnel technique - administratif - de service du Laboratoire de Géologie de Grenoble et tous ceux qui ont collaboré à ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544309_0051

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

Chapitre I : LES FACTEURS DE REPARTITION DE LA MATIERE SUR LE GLOBE TERRESTRE ET DANS LE GLOBE TERRESTRE --- 1

I - REPARTITION DE LA MATIERE DANS LE CHAMP DE GRAVITATION ET HYPOTHESES SUR LA COMPOSITION DU MANTEAU TERRESTRE ---------- 1

. Fréquence des éléments dans le cosmos et dans la lithosphère ---------- 1

. Structure en couches de la Terre ---------- 5

. La composition chimique des roches de part et d'autre de la discontinuité de Mohorovičič ---------- 5

II - REPARTITION DE LA MATIERE DANS LES PHASES - FUSION INCONGRUENTE DES SILICATES ---------- 9

. L'expérience de A. P. VINOGRADOV et ses conséquences ---------- 9

."Fusion de zone" d'une chondrite - incongruence des silicates ---------- 9

III - LES FLUIDES COMME FACTEURS CAPABLES DE REPARTIR LA MATIERE ---------- 13

. Leur présence dans le globe terrestre ---------- 13

. Propriété des fluides (H_2O) ---------- 13

IV - L'EAU COMME FACTEUR CAPABLE DE CREER DES ROCHES ---------- 15

. La sédimentation à partir d'une eau de mer en cours d'évaporation ---------- 15

. Hypothèse de la montée progressive des fluides dans la croûte terrestre et ses conséquences ---------- 15

. Le cycle ouvert de la matière ---------- 17

. La constance de la composition de l'eau océanique 19

V - CONCLUSION ---------- 21

Chapitre II - MISE EN OEUVRE DES EXPERIENCES ---------- 23

I - APPAREILLAGE UTILISE POUR LA MISE EN SOLUTION DES ELEMENTS CONSTITUTIFS DU BASALTE 25

. Raison du choix du basalte ---------- 25

. Exposé succint de la méthode ---------- 25

. L'autoclave ---------- 27

. Four ---------- 30

. Incertitude dans la mesure des températures ------ 30

. L'eau dans l'autoclave ---------- 30

. Echanges dans l'autoclave ---------- 34

Pages

II - LE BASALTE PORPHYRIQUE ---------- 36
. Description pétrographique - composition chimique --- 36
. Mode de représentation vectorielle de V. N. LODOCHNIKOV (1924-1926) ---------- 41
. Essais à l'autoclave ---------- 45

III - PROBLEMES POSES PAR LA MISE EN SOLUTION DE LA PRECIPITATION DE CERTAINS SELS EN EXCES DANS L'EAU DE MER - APPAREILLAGE ---------- 47
. Précipitation des sels dans une eau de mer en cours d'évaporation ---------- 47
. Les couches salines dans la nature ---------- 50
. Le cycle du calcium ---------- 50
. Essais au laboratoire ---------- 50
. Composition de l'eau de mer utilisée ---------- 51
. Méthode utilisée ---------- 51
. Les sels en excès ---------- 51
. Remarques à propos des conditions d'analyse ------- 53
. Le chlorure de magnésium ---------- 53

Chapitre III - EXPOSE DES RESULTATS ---------- 55

I - RESULTATS DES DOSAGES DE Si, Na, K, Al, Ca, Fe et Mg DANS LES SOLUTIONS PAR ABSORPTION ATOMIQUE ---------- 57
. Principe de la méthode ---------- 57
. Les diagrammes ---------- 57
. La qualité et le résultat des dosages ---------- 60
. Observations à propos des résultats de dosage ----- 60
. Méthode proposée par C. E. EHRSTRÖM ---------- 64
. Les essais à "pression estimée" ---------- 66
. Résultats d'un essai à 400°C - 400 b qui a demandé 6 jours de chauffe ---------- 69

II - LA POUDRE DE BASALTE RECUPEREE ET SON ANALYSE AUX RAYONS X ---------- 72

III - PRESENTATION DES RESULTATS DES ESSAIS SUR LA PRECIPITATION DE CERTAINS SELS DANS L'EAU DE MER ---------- 74

Chapitre IV - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 77

I - LA REPARTITION DES 7 ELEMENTS DANS LES LIQUIDES ---------- 79
. Remarques sur les quantités dissoutes dans l'eau et la vapeur d'eau ---------- 79
. Observations à partir du diagramme concentrations-températures ---------- 81
. Ordre de solubilité de Si, Na, K, et Al ---------- 81
. Tableau à double entrée rendant compte de l'ordre de solubilité des 7 éléments ---------- 85

Pages

. Représentation de la composition chimique des liquides sur le diagramme de V. N. LODOCHNIKOV ---------- 85
. Le pourcentage de silicium dissous ---------- 87
. Les éléments peu solubles ---------- 91

II - CONCORDANCE DE CES RESULTATS AVEC LES TRAVAUX ANTERIEURS ET RECENTS ---------- 96
. Analogie entre les éléments les plus faibles et les éléments les plus solubles en milieux aqueux ---------- 96
. Considérations à propos du rôle que peut jouer le gaz carbonique ---------- 98
. Comparaison de ces résultats avec des analyses chimiques d'eau de nappes sous-basaltiques. Un procédé industriel d'extraction de la potasse. Les travaux de J. WYART 98

III - INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS AU MOYEN DES DIFFRACTOGRAMMES EFFECTUES SUR LA POUDRE DE BASALTE RESTANTE ---------- 99
. L'olivine ---------- 99
. Les plagioclases ---------- 99
. La cristobalite ---------- 99
. L'amphibole ---------- 100
. Les pyroxènes ---------- 100

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS SUR LA PRECIPITATION DE SELS EN EXCES DANS L'EAU DE MER ------ 101

V - RESUME DES DIFFERENTS RESULTATS EXPERIMENTAUX ---------- 102

Chapitre V - APPLICATION POSSIBLE DES DONNEES EXPERIMENTALES AU VOLCANISME SPILITIQUE ---------- 105
I - RAPPEL SUR LE CYCLE GEOCHIMIQUE ---------- 107
II - DESCRIPTION DES COUPES GEOLOGIQUES DANS LE TRIAS DU PELVOUX ---------- 109
A - Coupe du col de Prés Clos ---------- 109
B - Coupe de l'Aiguille de Morges ---------- 111
C - Coupe du col de Lauplat ---------- 113
D - Coupe du lac du Vallon ---------- 115
E - Coupe du Pic Vert ---------- 117
. Synthèse entre ces cinq coupes ---------- 118

III - CONSIDERATIONS GEOCHIMIQUES A PROPOS DES ROCHES SPILITIQUES DU PELVOUX ---------- 119
a) Les variations des concentrations en Na et K dans les coulées spilitiques et dans les formations intercalées ---------- 119
b) Les variations des concentrations en Ca, Fe et Mg dans les trois coulées spilitiques du Pic Vert ---------- 125
c) Problèmes posés quant aux roches spilitiques du Pelvoux ---------- 127

IV - CONCLUSION ---------- 128

LISTE DES FIGURES

Numéros		Pages
1	fréquence terrestre et cosmique des éléments (d'après R. BRINKEMANN, V.M. GOLDSCHMIDT, K. RANKAMA et H. BROWN) -----	2
2	structure en couches concentriques (globe terrestre, atmosphère et haute atmosphère) ----------	3
3	structure du globe terrestre ----------	4
4	combinaison incongruente de l'enstatite dans le diagramme MgO - SiO_2 (P = 1 atm)(d'après N.-L. BOWEN)----------	10
5	diagramme diopside-forstérite-silice (d'après A.P. VINOGRADOV, A.A. YAROSHEVSKII et N.P. ILIN, 1970) ----------	12
6	précipitation de sels de la profondeur vers la surface ----------	16
7	le cycle ouvert de la matière ----------	18
8	courbes C = f (t.m) à 400°C - 1 500 b (d'après J.T. IIYAMA (1960)	26
9	autoclave grandeur nature ----------	28
10	schéma de principe du dispositif four-tableau de commande des températures ----------	29
11	courbes P, T = f $(\frac{1}{\rho})$ tirées des tables de G.C. KENNEDY (1950) ---	31
12	pourcentage de remplissage = f (P_{H_2O}-T) (relation entre P_{H_2O} et T pour l'eau de différentes densités ----------	33
13	représentation des oxydes du basalte sur diagramme de V.N. LODOCHNIKOV ----------	43
14	représentation des éléments chimiques correspondant aux oxydes du basalte sur diagramme de V.N. LODODHNIKOV ----------	44
15	coupe de l'anticlinal de Stassfurt d'après TULDA ----------	48
16	plis des courbes de Champ-sur-Drac (Isère) (d'après Ch. et P. LORY) ----------	49
17	obtention du milieu absorbant (absorption atomique et émission atomique) ----------	58
17 bis	schéma de l'appareil Varian-Techtron ----------	59
18	diagramme utilisé pour le dosage de l'aluminium dans une solution	61
19	courbe-étalon dressée pour l'aluminium ----------	62
20	coupe dans la colonne de liquide de l'autoclave et dans les tubes "nalgène" ----------	65
21	concentration moyenne du Mg dans l'autoclave en fonction de la distance à la poudre de basalte (au fond de l'autoclave) ---------	68
22	relations P_{H_2O} - T (pour les essais à pression estimée) --------	70
23	courbe R = f (T) ----------	80
24	courbe C = f (ρ) ----------	80
25	diagramme de la concentration des éléments en fonction de la température ----------	82
26	concentration des éléments Ca, Fe et Mg en fonction de la température ----------	83
27	ordre de solubilité des 7 éléments ----------	84
28	représentation de la composition chimique des liquides sur diagramme de V.N. LODOCHNIKOV ----------	86
29	pourcentage de silicium dissous en fonction de P_{H_2O} et T -------	88

Numéros		Pages
29 bis	- pourcentage de silicium dissous en fonction de la température	88 bis
30	- courbes des concentrations des éléments, log C = f (T)	90
31	- ordre de solubilité de Ca, Fe et Mg	92
32 a et 32 b	- mêmes ordres de solubilité des éléments Ca, Fe et Mg	94
33	- courbes de R. B. GLOVER	95
34	- les domaines définis par les rapports $\frac{Ca}{Ca + Mg}$ et $\frac{Fe}{Fe + Mg}$	97
35	- le cycle ouvert de la matière (rappel)	106
36	- coupe du Trias du col de Prés-Clos	108
37	- coupe de l'Aiguille de Morges	110
38	- coupe du col de Lauplat	112
39	- coupe du lac du Vallon	114
40	- coupe du Pic Vert	116
41	- variations des concentrations en Na et K dans les 3 coulées spilitiques du Pic Vert	120
42	- variations des concentrations en Ca, Fe et Mg dans les 3 coulées spilitiques du Pic-Vert	124
43	- détail d'un contact spilite - Lias calcaire près d'Oris-en-Rattier (Isère)	126

LISTE DES PHOTOGRAPHIES

Numéros	Pages
1 - photographie de l'autoclave ----------	24
2 - pyroxène dans basalte porphyrique ----------	36
3 - olivine dans basalte porphyrique ----------	39
4 - appareillage utilisé afin de mettre en évidence la précipitation de sels en excès dans l'eau de mer ----------	52
5 - appareil à absorption atomique ----------	56

LISTE DES TABLEAUX

Numéros		Pages
I	- les éléments les plus répandus dans le cosmos, l'atmosphère des étoiles, les nébuleuses et les corps interstellaires (d'après H. H. VOIGT) ----------	1
	- fréquence des éléments dans la lithosphère (d'après R. BRINKMANN) ----------	1
II	- composition de différents types de roches ----------	6
III	- quantités des composants majeurs dans quelques types de météorites (en poids %) ----------	8
IV	- charge de l'autoclave ----------	22
V	- volumes d'eau distillée introduits dans l'autoclave ----------	35
VI	- composition chimique du basalte ----------	37
VII	- composition chimique et formule structurale de l'olivine du basalte ----------	38
VIII	- composition chimique et formule structurale du pyroxène du basalte ----------	40
IX	- sels précipités en fonction du volume restant de solution (d'après USIGLIO) ----------	47
X	- concentrations en ppm (ou mg/l) des éléments dosés dans les fluides ----------	63
XI	- concentrations retenues en ppm (ou mg/l) ----------	67
XII	- concentrations en ppm (ou mg/l). Essai à 400°C-400b (6 jours de chauffe) ----------	71
XIII	- quantité d'éléments dissous dans les liquides ----------	72
XIV	- principaux résultats donnés par les diffractogrammes obtenus à partir de poudres de basalte ----------	73
XV	- résultats avec eau de mer et sels en excès ----------	75
XVI	- pourcentage des équivalents monométalliques (Na, K, Fe, Ca et Mg) dans les 3 coulées du Pic Vert ----------	122
XVII	- pourcentage des oxydes dans les "argilites" rouges et vertes	123

"Toi qui retournes à la Terre,
n'as-tu rien oublié ?"

MORVAN-LEBESQUE

INTRODUCTION

A partir d'une revue générale des données physico-chimiques relatives au globe terrestre, puis d'hypothèses avancées par certains auteurs, nous allons tenter de discerner les principaux facteurs connus qui président à la répartition des éléments sur notre planète et plus particulièrement dans son enveloppe.

Certes, la nature est à elle seule capable de livrer ses secrets, mais tous ne sont pas accessibles à l'homme pour le moment. Et, si de nombreuses hypothèses ayant trait au globe terrestre relèvent plutôt de l'observation et de l'intuition, il en est d'autres qui résultent de travaux expérimentaux.

Même si ces derniers demeurent encore partiels et imparfaits, ils sont susceptibles de nous éclairer sur certains phénomènes naturels et peut-être de nous apporter une vérification de ces phénomènes.

CHAPITRE I

LES FACTEURS DE REPARTITION DE LA MATIERE SUR LE GLOBE TERRESTRE ET DANS LE GLOBE TERRESTRE

I - REPARTITION DE LA MATIERE DANS LE CHAMP DE GRAVITATION ET HYPOTHESES SUR LA COMPOSITION DU MANTEAU TERRESTRE*

Fréquence des éléments dans le cosmos et dans la lithosphère

La fréquence des éléments dans l'univers est en sens inverse de l'atomicité. H_2 et He constituent à eux seuls 99 % du cosmos. Et, huit éléments chimiques (O_2, Si, Al, Fe, Ca, Na, K et Mg) forment 98, 5 % de la masse de la croûte terrestre, O_2 venant en tête avec 94 % (cf. tableau I).

Tableau I

Les éléments les plus répandus dans le cosmos, l'atmosphère des étoiles, les nébuleuses et les corps interstellaires (d'après H.H. VOIGT).

ATOMICITE	ELEMENT	GRAMMES/TONNE
1	H_2	556 000
2	He	421 000
8	O_2	7 210
10	Ne	8 550
7	CO_2	1 860
6	C	1 030
26	Fe	2 370
12	Mg	680
14	Si	660
16	S	250
28	Ni	200
13	Al	54
11	Na	46
20	Ca	53

* Toutes les données que nous examinerons sont généralement admises par les géochimistes.

Fréquence des éléments dans la lithosphère

(d'après R. BRINKMANN)

Elément :	O_2	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg
% atomique	62, 5	21, 1	6, 4	1, 9	1, 9	2, 6	0, 9	1, 8

Il existe un certain "parallélisme" entre la répartition des éléments dans le cosmos et dans la lithosphère : outre les éléments de faible atomicité, ceux présents dans la lithosphère sont également présents dans le cosmos, mais leurs concentrations sont différentes. Le graphique (fig. 1) représente le logarithme de la concentration atomique pour les différents éléments de la lithosphère et du cosmos en fonction du numéro atomique (c'est-à-dire du nombre de protons).

Au cours de ce travail, nous nous pencherons plus particulièrement sur les sept éléments suivants : Si, Al, Fe, Ca, Na, K et Mg.

Fig. 1 - Fréquence terrestre et cosmique des éléments (d'après R. BRINKMANN, V. M. GOLDSCHMIDT, K. RANKAMA et H. BROWN).

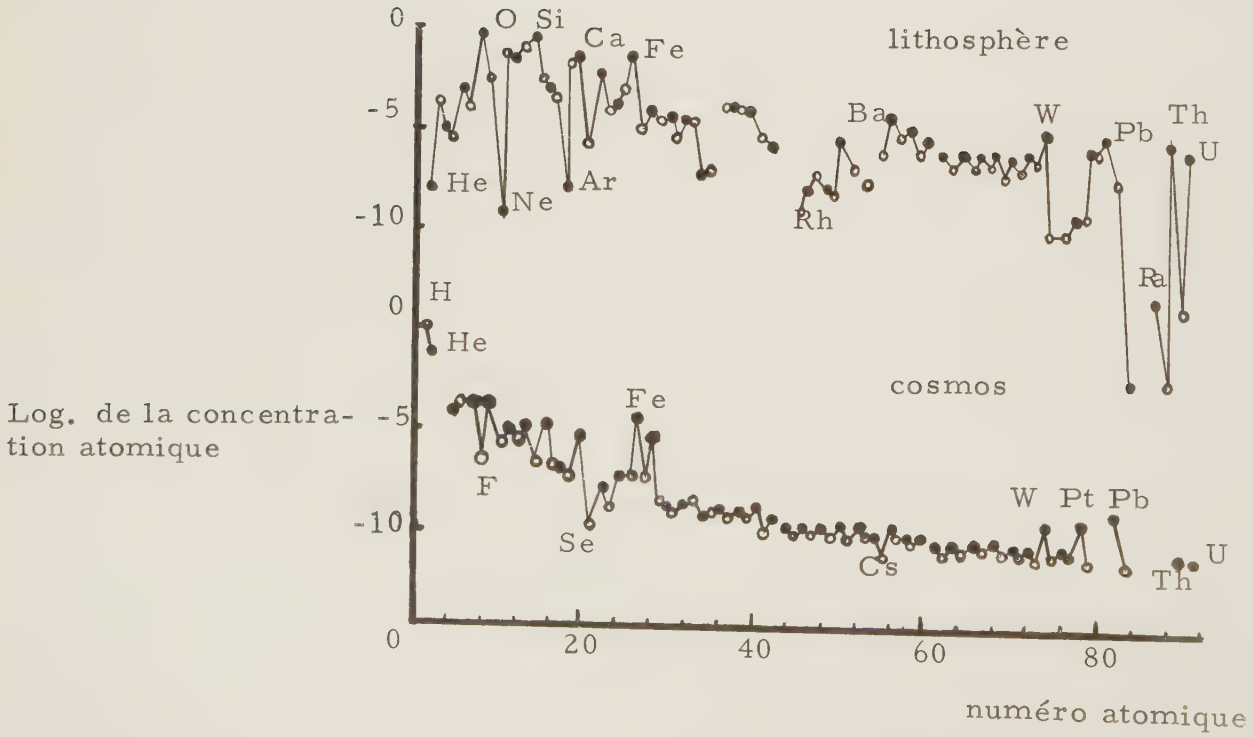


Fig. 2 - Structure en couches concentriques (globe terrestre, atmosphère, haute atmosphère).

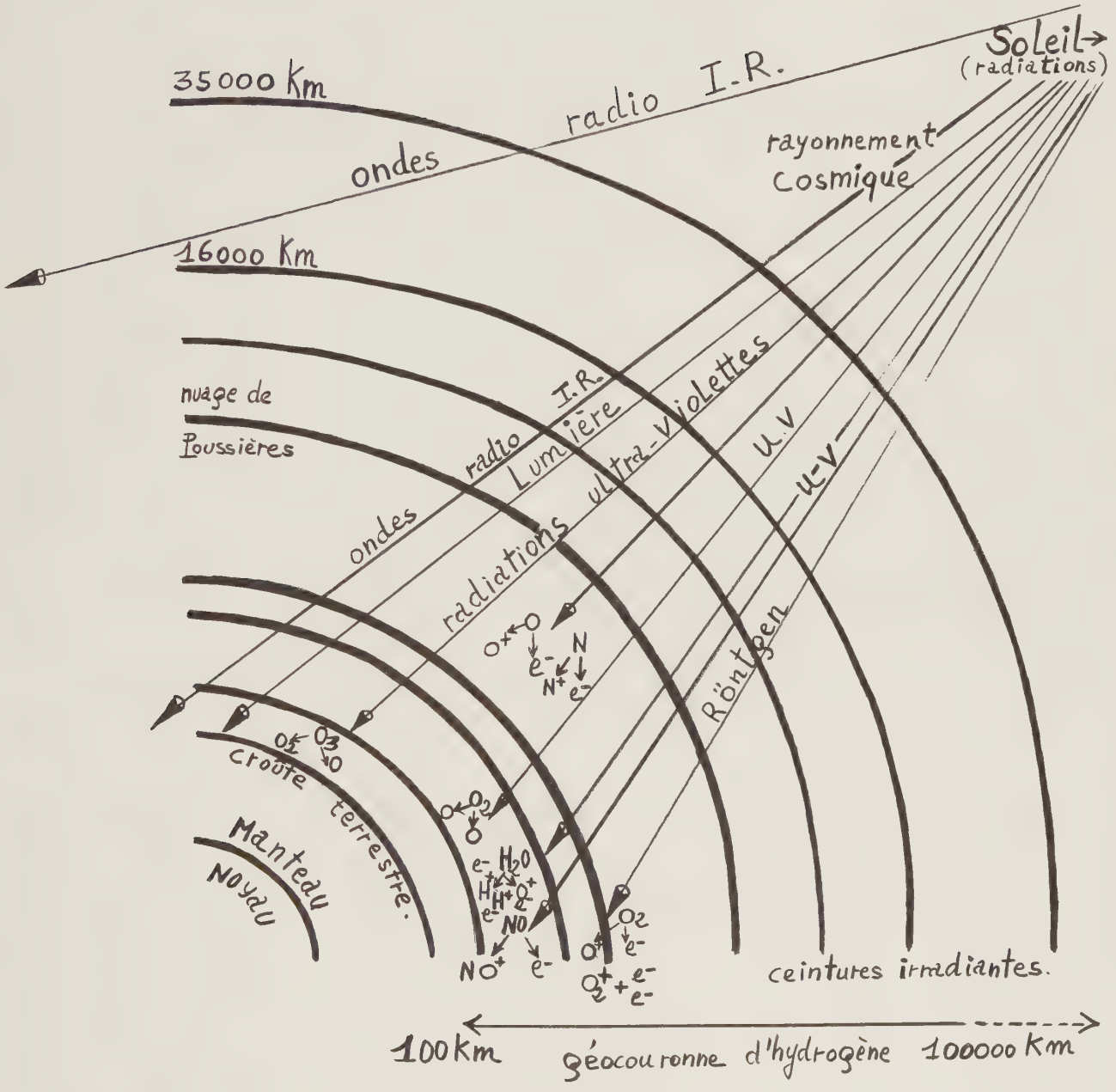
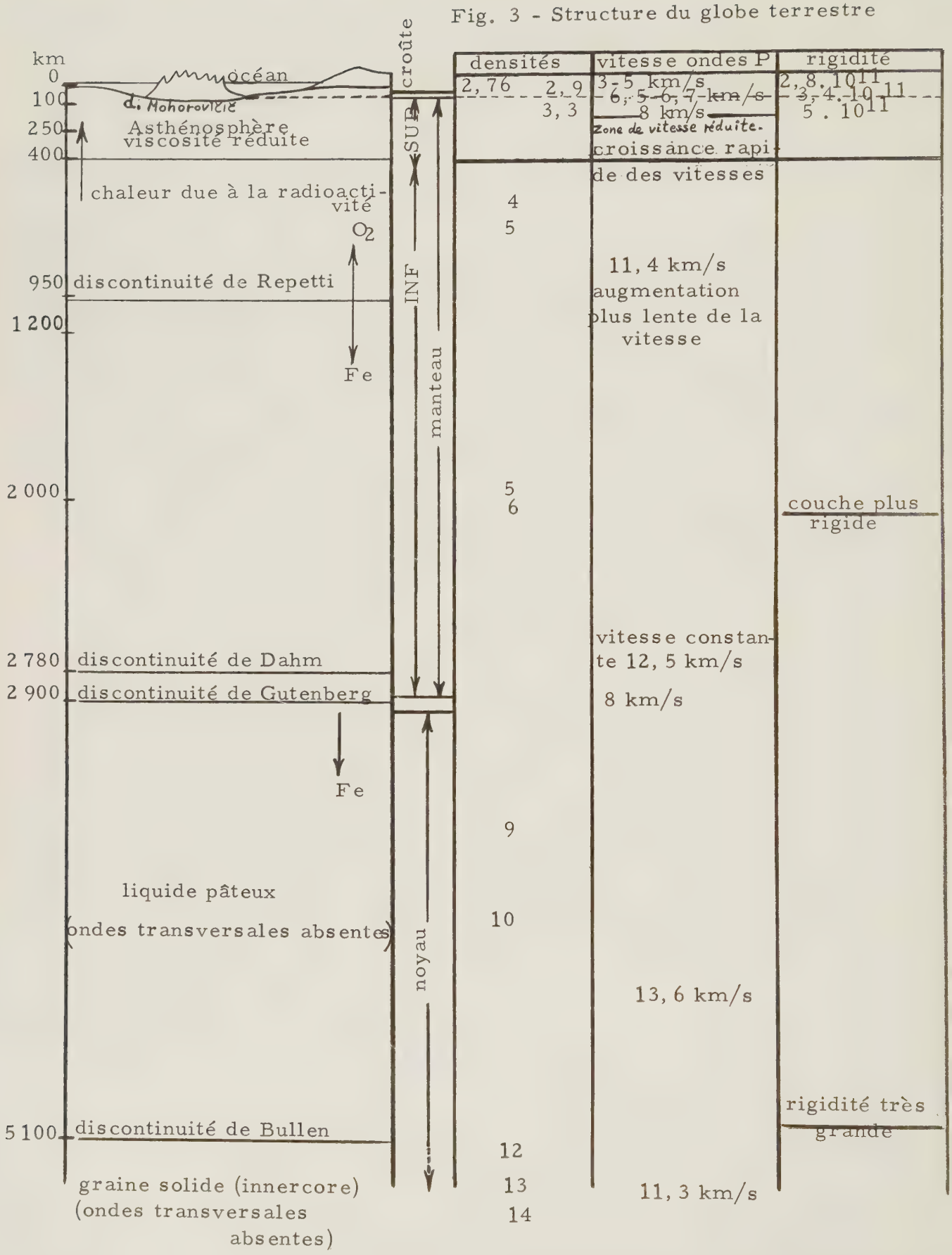


Fig. 3 - Structure du globe terrestre



Structure en couches de la Terre

Actuellement une structure en couches concentriques de la Terre est admise à l'échelle de la planète. Cette structure fait que, conformément à la distribution de la matière dans le champ de gravitation, nous observons des éléments de plus en plus légers du centre vers la haute atmosphère* (cf. fig. 2). Notons qu'il existe des irrégularités dans la répartition de la matière lorsque celle-ci est portée à fusion. Les parties fondues, plus mobiles ne présentent pas obligatoirement une répartition gravitaire du matériel.

La répartition des éléments chimiques en zones concentriques peut être vérifiée à l'aide des ondes séismiques se propageant dans le globe. Les sismographes enregistrent les vibrations parcourues à travers un globe élastique. Le dépouillement des sismogrammes montre que les ondes ont la possibilité d'être réfléchies, renvoyées, amorties ou au contraire transmises ; elles traversent des milieux dont les propriétés physiques et chimiques varient (cf. fig. 3).

La composition chimique des roches de part et d'autre de la discontinuité de Mohorovičič (cf. P. BARTHOLOME, 1969)

Au-dessous de la discontinuité de Mohorovičič, on admet la présence du manteau (2/3 de la masse de notre planète) qui est divisé en plusieurs couches concentriques. D'après A. E. RINGWOOD (1966), la composition chimique moyenne du manteau correspondrait à de la "pyrolite" (cf. tableau II). Sa partie supérieure aurait la composition de roches ultrabasiques (silicates de Mg). Ainsi dunites et péridotites composeraient, sur une épaisseur allant de 100 à 200 km environ, les roches sous-jacentes aux continents (cf. tableau II).

Au-dessus de la discontinuité de Mohorovičič nous rencontrons une écorce très hétérogène qui, schématiquement se divise en 2 parties :

---

* A l'altitude de 160 km, la vapeur d'eau se dissocie en hydrogène et oxygène sous l'influence des ultra-violets. L'hydrogène, très léger, n'est pas retenu par le champ de gravitation terrestre et s'en va dans l'espace pour y former la géocouronne d'hydrogène dont l'épaisseur est très grande (de 100 km à 100 000 km).

Tableau II

Composition de différents types de roches

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
1	45, 16	0, 71	3, 54	0, 46	8, 04	0, 14	37, 49	3, 08	0, 57	0, 13	0, 06
2	43, 98	0, 03	0, 25	0, 04	7, 42	0, 14	46, 96	0, 33	0, 01	-	-
3	65, 3	0, 53	15, 9	1, 4	3, 1	0, 08	2, 2	3, 4	3, 9	2, 87	0, 16
4	55, 7	0, 7	12, 7	4, 0	2, 3	0, 2	3, 5	16, 9	1, 4	2, 5	0, 2
5	59, 87	1, 06	25, 54	3, 12	3, 85	0, 12	3, 53	5, 14	3, 89	3, 17	0, 30
6	55, 2	1, 6	15, 3	2, 8	5, 8	0, 2	5, 2	8, 8	2, 9	1, 9	0, 3
7	59, 3	0, 9	15, 9	2, 5	4, 5	0, 1	4, 0	7, 2	3, 0	2, 4	0, 2
8	59, 4	1, 2	15, 5	2, 3	5, 0	0, 1	4, 2	6, 7	3, 1	2, 3	0, 2
9	61, 9	0, 8	15, 6	2, 6	3, 9	0, 1	3, 1	5, 7	3, 1	2, 9	0, 3

1 - "Pyrolite" constituant l'essentiel du manteau de la Terre, d'après le modèle de RINGWOOD (1966).

2 - Péridotites (alpines) du manteau sous-jacent aux continents.

3 - Composition moyenne du bouclier Canadien (FABRIG et EADE, 1968).

4 - Composition moyenne du recouvrement sédimentaire de l'écorce continentale et océanique d'après RONOV et YAROSHEVSKY (1969).

5 - Composition moyenne des roches magmatiques (CLARKE et WASHINGTON, 1924).

6 - Composition moyenne de l'écorce terrestre (POLDERVAART, 1955).

7 - Composition moyenne de l'écorce terrestre (d'après RONOV et YAROSHEVSKY, 19

8 - Composition moyenne de l'écorce continentale (POLDERVAART, 1955).

9 - Composition moyenne de l'écorce continentale (d'après RONOV et YAROSHEVSKY, 1969).

1° - L'écorce continentale, épaisse de 35 à 40 km, est recouverte localement par des sédiments, plissés le long des chaînes de montagnes. La composition des différents types de roches de l'écorce nous est donnée par le tableau II. Les basaltes et les andésites sont très fréquents ainsi que les intrusions de granodiorites.

2° - L'écorce océanique, dont l'épaisseur n'atteint que 5 à 6 km, est également surmontée de sédiments en certains points. Sa partie inférieure aurait une composition surtout basaltique.

N. B. - Les résultats des calculs sur les compositions chimiques des roches donnés par le tableau II reposent sur des fondements incertains en ce qui concerne la base de l'écorce continentale.

Tableau III

Quantités des composants majeurs dans quelques types de météorites (en poids %)

Eléments	Chondrites	Achondrites	
		pauvres en Ca	riches en Ca
O	36,24	42,36	42,78
Na	0,665	0,18	(0,37)
Mg	13,9	18,2	6,5
Al	1,3	0,64	5,9
Si	17,2	22,8	22,8
P	0,1	0,04	0,04
S	2,3	0,6	0,25
Cl	0,016	-	-
K	0,092	0,04	(0,075)
Ca	1,36	1,0	7,2
Sc	$8,8.10^{-4}$	$1,1.10^{-3}$	4.10^{-3}
Ti	0,072	0,06	0,24
V	$6,5.10^{-3}$	-	-
Cr	0,23	0,55	0,28
Mn	0,18	0,23	0,31
Fe	25,7	12,1	14,65
Co	0,07	-	-
Ni	1,4	0,2	-
Cu	0,01	-	-

D'après l'article de A.K. LAVRUKHINA
(cf. KHITAROV)

II - REPARTITION DE LA MATIERE DANS LES PHASES-FUSION INCONGRUENTE DES SILICATES

L'expérience de A. P. VINOGRADOV et ses conséquences

Supposant que le manteau terrestre est constitué en partie par un matériau chondritique *, A. P. VINOGRADOV (1968) porte à fusion la base d'une colonne de chondrite afin d'observer les diverses phases qui se forment. L'essai concluant montre que cette "fusion de zone" aboutit à une répartition de la matière en 3 phases :

1 - Le haut s'enrichit en gaz (volatils).

2 - Au-dessous, s'accumulent les éléments les plus fusibles.

3 - Dans la partie inférieure, se concentrent les éléments réfractaires.

C'est ainsi que l'auteur tente d'expliquer la formation des ceintures atmosphériques et hydrosphériques (CO_2 , H_2O) appartenant au globe terrestre et, également, une certaine différenciation de la matière de l'intérieur vers la surface de la planète grâce à une fusion de zone.

Pour A. P. VINOGRADOV, il y aurait constitution des continents, de l'océan et de l'atmosphère primitive à la suite d'un dégazage intense de la planète ; puis, simultanément arriveraient les constituants les plus fusibles alors que les réfractaires auraient tendance à s'installer dans le manteau supérieur. Les basaltes terrestres correspondraient donc à la seconde phase dans laquelle se concentrent les éléments les plus fusibles.

"Fusion de zone" d'une chondrite - incongruence des silicates

C'est à A. P. VINOGRADOV, A. A. YAROSHEVSKII et à N. P. ILIN (1970) que nous devons l'étude de la répartition chimique des éléments dans une colonne de poudre de chondrites** soumise à des passages répétés (5 à 8 fois) pendant une expérience de fusion de zone . ($T = 1650 \pm 50°C$). Les résultats de ces essais révèlent bien que les phases qui se forment fixent la répartition des éléments : dans la partie inférieure du récipient les phases sont riches en réfrac-

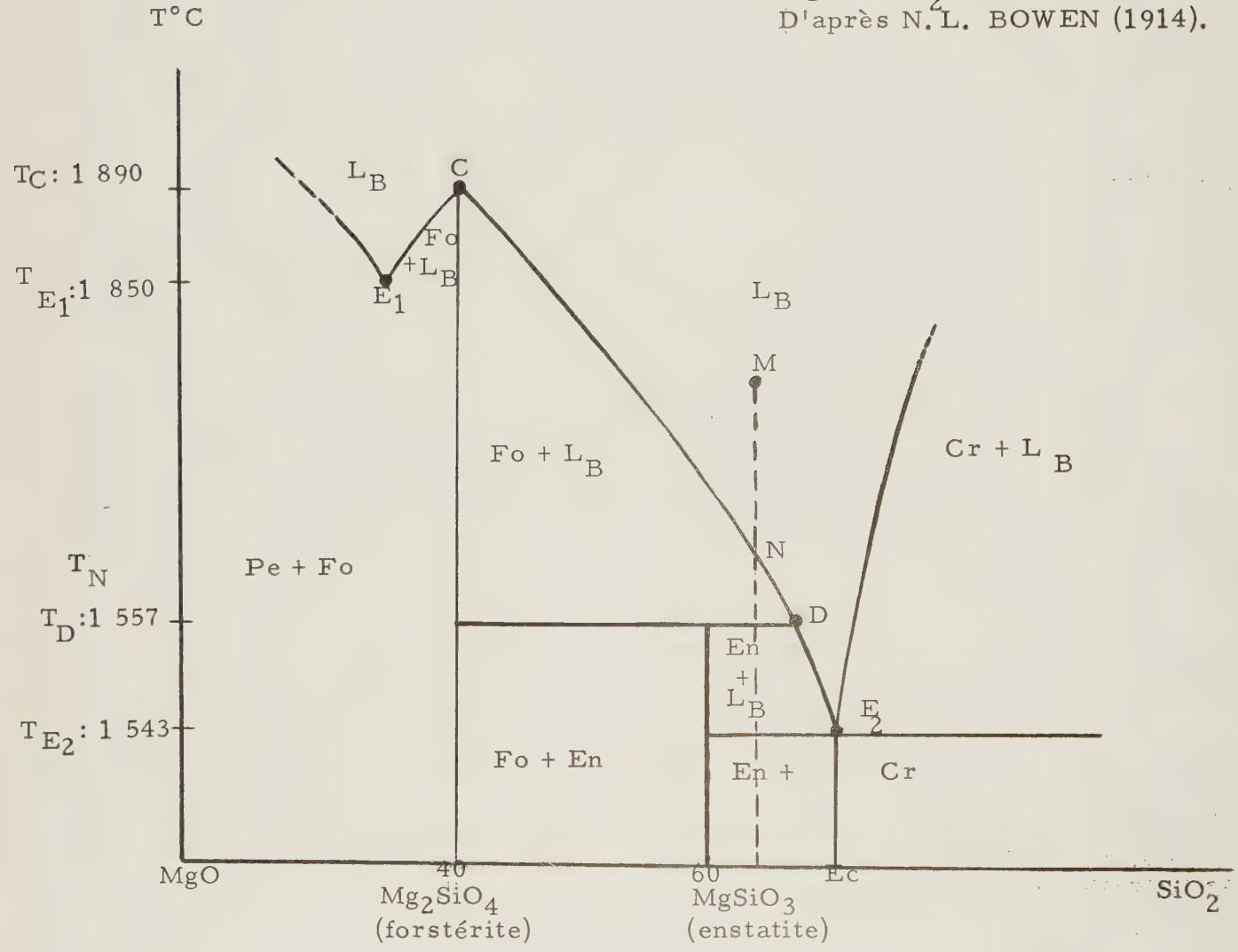
---

* Le tableau III relate la composition de certaines chondrites.

** Chondrites provenant de Saratov et de Kounachak (U. R. S. S.).

taires (olivine) tandis que le liquide fondu (verre) tend à s'accumuler dans la partie supérieure du récipient. Un argument de poids montrant que les phases formées fixent la répartition des éléments est le phénomène de fusion incongruente des silicates. Comme exemple, prenons l'enstatite en équilibre avec la forstérite et la silice (cf. fig. 4). L'enstatite donne naissance à la forstérite, et à la silice sous certaines conditions de pression et de température.

Fig. 4 - Combinaison incongruente de l'enstatite dans le diagramme $MgO - SiO_2$ -(P = 1 atm). D'après N. L. BOWEN (1914).



Pe = périclase; Fo = forstérite ; En = enstatite ; Cr = cristobalite ;
L_B = liquide de composition chimique (a MgO + b SiO_2)

Légende de la figure 4

Lors de l'abaissement de la température, un liquide homogène ayant la composition chimique (M) donne d'abord des cristaux de forstérite (à partir de la température T_N, c'est-à-dire du point N sur la courbe de fusion) ; la forstérite réagit avec le liquide résiduel qui s'achemine vers le point D (point péritectique*) pour venir y former l'enstatite. Comme le liquide du mélange M a une composition qui se situe maintenant entre celle de l'enstatite et celle de la silice, il y a résorption complète de la forstérite. Ensuite, le liquide résiduel s'achemine (sur la courbe de fusion) vers le point eutectique** E_2 à partir duquel cristallisent simultanément la cristobalite et l'enstatite. La cristallisation d'équilibre du mélange (M) est la suivante : Liquide homogène, liquide + forstérite, liquide + forstérite + enstatite, liquide + enstatite, liquide + enstatite + cristobalite, enst. + cristob

Par contre la forstérite, au point C, se trouve en équilibre avec un liquide de composition identique ; dans ce cas, nous parlons de fusion congruente de la forstérite.

---

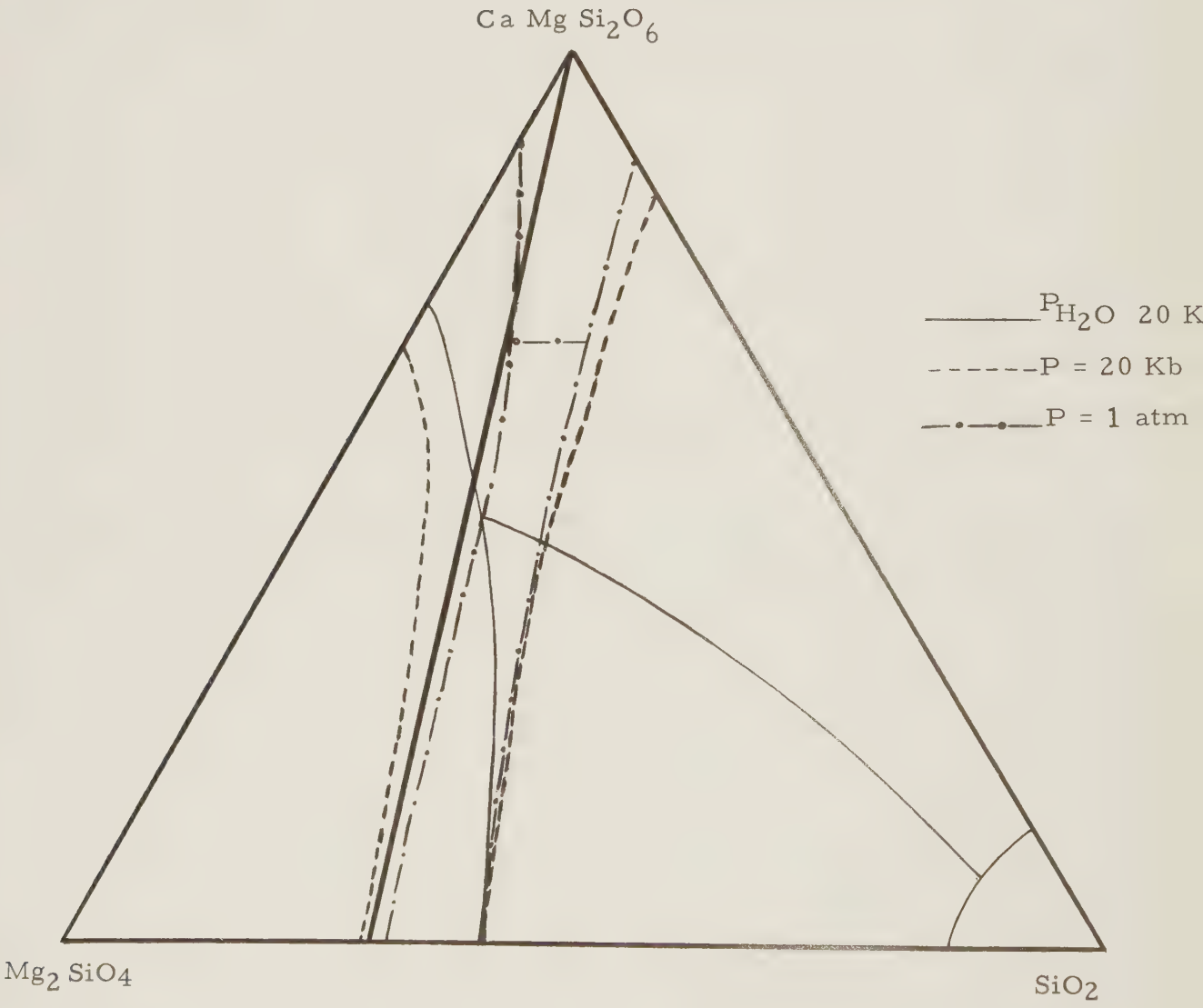
* Ce point représente la composition du liquide qui réagit avec la forstérite pour former la combinaison incongruente de l'enstatite.

** En ce point les cristaux d'enstatite et de cristobalite se trouvent en équilibre avec une solution de composition bien définie (Ec).

L'incongruence des silicates est capable de fournir une explication aux accumulations de silice dans le manteau terrestre.

Jusqu'à présent nous avons parlé de la répartition gravitaire du matériel, de la répartition chimique des éléments dans les phases au cours d'une fusion de zone et par là de la fusion incongruente des silicates. Mais, l'examen du diagramme (cf. fig. 5) diopside - forstérite - silice, montre que l'addition d'eau, (pour une P_{H_2O} = 20 Kb) provoque un enrichissement en silice ainsi que d'importants changements dans les domaines de stabilité des minéraux. Nous entrevoyons ici, le rôle capital que les fluides peuvent jouer dans la répartition des éléments.

Fig. 5 - Diagramme diopside - forstérite - silice. D'après A. P. VINOGRADOV, A. A. YAROSHEVSKII et N. P. ILIN (1970).



III. LES FLUIDES COMME FACTEURS CAPABLES DE REPARTIR LA MATIERE

Leur présence dans le globe terrestre

Les travaux de E. M. GALIMOV, N. G. KUZNETSOVA et V. S. PROKHOROV (1968) confirment ceux de A. P. VINOGRADOV (1970) ; ils montrent que, grâce à l'étude des isotopes du carbone dans les carbonates précambriens, l'atmosphère primitive devait surtout être riche en CO_2, CO et N_2 par rapport au CH_4. De plus, actuellement, les fumerolles volcaniques sont très souvent riches en Cl, S, F, B, N_2 et CO_2 et les calculs, par divers procédés, prouvent que la teneur en eau des laves au moment des éruptions atteint une moyenne d'environ 7 % en masse dans l'ensemble des éruptions. Ainsi les fluides (gaz, eau) sont donc bien présents dans le globe ; mais, nous en ignorons les quantités. R. E. T. HILL, A. L. BOETTCHER (1970) supposent que l'eau n'existe qu'en faible quantité par rapport au CO_2, dans les profondeurs terrestres (vers 45 km). C'est également l'idée proposée par J. TOURET (1970).

J. L. TANE et N. VATIN PERIGNON (1970 d) ont développé l'idée d'ascension progressive de fluides (gaz carbonique, eau, chlorures, sulfures, sulfates, fluorures ...) de l'intérieur vers la surface du globe. Des réactions chimiques à l'échelle de la planète sont capables de fournir les quantités d'eau et de gaz qui maintenant ceinturent la Terre ; et ceci d'autant plus que nous envisageons cette ascension au cours des temps géologiques.

N. B. - Par anlogie à la Terre, les fluides existent aussi sur les autres planètes :

- la surface de Mars est riche en vapeur d'eau et contient du CO_2 ;
- les dernières explorations lunaires ont montré la présence d'eau dans l'enveloppe.

Propriété des fluides (H_2O)

L'eau et certains gaz, même chargés en éléments dissous, ont une densité faible par rapport à la densité des phases condensées du voisinage. Si cette eau est portée à des températures supérieures à celles que l'on observe à la surface du globe*, il est logique de la voir monter à la faveur d'un accident

---

* Un exemple intéressant donné par la géochimie montre qu'en Guadeloupe il existe des forages (300-400 m) où la température de l'eau est de 242° C. (D'après J. DEMIANS d'ARCHIMBAUD et J. MUNIER-JOLAIN, 1971).

cassant ou encore grâce au phénomène de capillarité. Ainsi, il y aurait mise en communication des zones profondes du globe avec la surface terrestre continentale ou sous-océanique. L'eau sous forme de vapeur n'est pas nécessairement mélangée à certains gaz car pour des conditions supercritiques (P_{H_2O} - T) élevées et conformément à la prédiction, maintenant démontrée, de KAMERLINGH ONNES (cf. G. ROMAND et B. VODAR, 1971), un mélange de deux fluides initiaux se rassemblant en une phase, subit un phénomène de démixion pour des P_{H_2O} - T élevées. La densité des gaz dans des conditions supercritiques est de l'ordre de celle des liquides, c'est pour cela que la miscibilité des gaz est limitée. Ainsi, au cours de son ascension, la vapeur d'eau pourra ou non se mélanger à d'autres gaz. Par contre, à la surface de la Terre et dans l'atmosphère, la vapeur d'eau se mélange à de nombreux gaz : sous de telles conditions, les gaz sont miscibles en toutes proportions.

Les milieux aqueux sont appelés à jouer le rôle de solvants capables de dissoudre préférentiellement certains éléments sous des conditions élevées de P_{H_2O} - T ; d'ailleurs les synthèses hydrothermales se font grâce au procédé décrit par R.A. LAUDISSE et E.D. KOLB (1969). D'autre part l'eau est utilisée afin d'abaisser le point de fusion d'un matériau réfractaire ; par suite la cristallisation peut avoir lieu à des températures plus abordables.

Au-delà de 100°C, le pouvoir solvant de l'eau devient appréciable et s'accroît rapidement surtout si la densité de l'eau est élevée. La solubilité du quartz dans l'eau pure à 400°C et avec une masse volumique de 0,8 g/cm^3 n'atteint pas 0,1 % en poids ; par contre si le quartz est rendu plus soluble à l'aide d'un agent complexant, OH^- par exemple *, sa solubilité est augmentée de plusieurs pourcent en poids.

---

* L'agent complexant idéal pour les oxydes amphotères et acides est l'ion (OH^-).

IV - L'EAU COMME FACTEUR CAPABLE DE CREER DES ROCHES

La sédimentation à partir d'une eau de mer en cours d'évaporation

La géodynamique externe a pour but l'étude des principaux agents naturels (eau, air, vent, gel ...) qui contribuent à modeler le relief terrestre et en conséquence à donner naissance aux roches sédimentaires. Les rivières transportent jusqu'à la mer des quantités énormes de sédiments et leur dépôt constitue, après diagenèse, les roches sédimentaires. De nombreuses couches de calcaires, d'argiles, sont attribuées à un apport sédimentaire provenant de l'érosion des roches continentales. La plupart des dépôts salins se seraient formés lors d'une évaporation d'eau de mer (mer fermée ou semi-fermée).

Nous pensons que voir une sédimentation uniquement sous cet angle est insuffisant pour expliquer la formation de l'ensemble des roches "sédimentaires" du globe et les conséquences qui en découlent :

- épaisseurs considérables des sédiments (même dans les cas où un phénomène de subsidence est possible) ;

- alternances des roches salines qui d'ailleurs présentent souvent des séquences incomplètes et surtout des dépôts dont l'ordre ne suit pas la règle de précipitation (inverse de la solubilité).

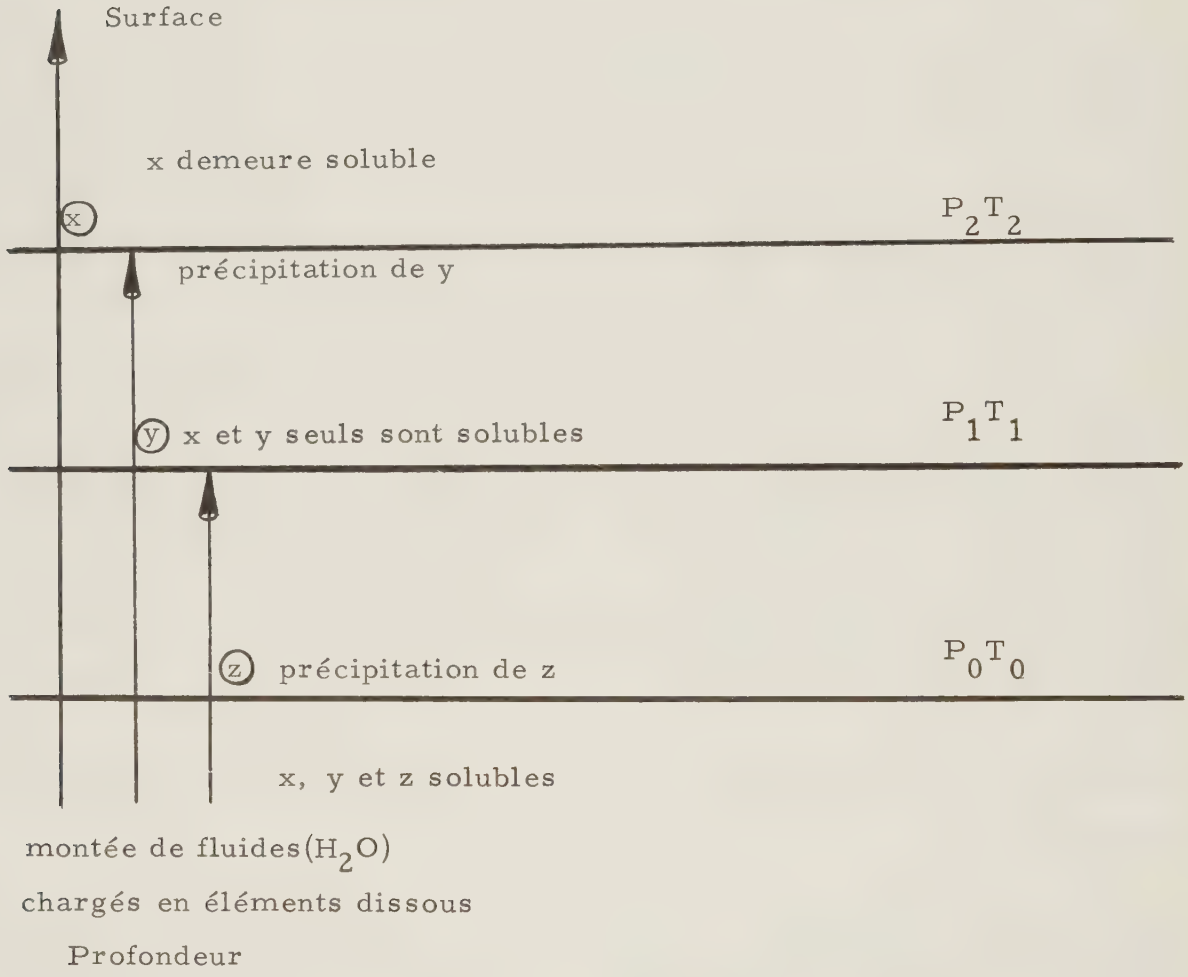
Hypothèse de la montée progressive des fluides dans la croûte terrestre et ses conséquences

La formation progressive de la croûte terrestre par le bas aurait, du moins en partie, pour origine des précipitations de sels dissous dans l'eau ou les gaz ascendants quand chutent pressions et températures dont les conditions sont certainement très différentes en surface de ce qu'elles sont en profondeur.

Considérons les éléments chimiques x, y et z, dans un ordre décroissant de solubilité. Si à To, x, y et z sont dissous dans un fluide (l'eau par exemple) et si, lors d'une montée du fluide dans un domaine T_1 plus proche de la surface terrestre ($T_1 <$ To), seuls x et y demeurent solubles, nous dirons que z a précipité au cours du passage $To - T_1$. Si le fluide chargé en éléments dissous x et y continue son ascension et arrive dans un domaine T_2 (dans lequel $T_2 < T_1$)

et si en T_2 , y a complètement disparu, nous pouvons dire qu'il y a eu distribution différentielle des éléments sur la verticale To - T_1 - T_2 . La conséquence de cette répartition est une différenciation chimique (cf. fig. 6):

Fig. 6 - Précipitation de sels de la profondeur vers la surface.



Cet exemple, très simplifié, avait pour but de mieux poser le problème. Les différences de solubilité des éléments chimiques provoquées par l'eau, comme nous le verrons plus loin, sont susceptibles de fournir une meilleure compréhension des variations latérales de composition chimique observées dans une même couche rocheuse.

De nombreux auteurs, dont J. L. TANE (1970 c - 1970 d), pensent que les fluides (H_2O , CO_2 ...) sont des facteurs très importants de répartition des éléments dans la nature.

Si nous acceptons l'hypothèse d'un dégazage de la planète, c'est-à-dire d'une montée de fluides vers sa surface nous voyons que les continents, l'océan et l'atmosphère doivent s'élaborer progressivement.

Pour les continents nous avons affaire à une montée de fluides contenant des sels dissous * ; ces sels précipitent lorsqu'ils rencontrent des conditions favorables. Quant à l'eau, elle s'écoule par gravité dans les parties basses de la lithosphère pour y former les océans. Cette eau contient beaucoup de volatils en dissolution, alors que les continents ont tendance à concentrer les non volatils. Enfin, les volatils se groupent à la périphérie du globe. Par opposition à la Lune, la Terre conserve une grande partie des volatils car elle est suffisamment lourde pour les retenir. Cette hypothèse de la montée progressive des fluides vers la surface terrestre est tout à fait en accord avec l'idée d'une augmentation des volumes du globe et de l'océan et par conséquent avec la notion d'un cycle géochimique partiellement ouvert, à condition que la composition de l'eau océanique demeure constante.

Le cycle ouvert de la matière

J. L. TANE (1970 c) a envisagé une modification possible du modèle géochimique de T. F. W. BARTH (1968) qui proposait un cycle fermé de la matière. La relation rendant compte de l'accroissement des volumes du continent et de l'océan est de la forme suivante (cf. fig. 7) :

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum \Phi_i^1 \cdot dt < \int_{t_1}^{t_2} \sum \Phi_i^2 \cdot dt$$

* Rappelons qu'il existe également des montées de roches à l'état plus ou moins liquide (intrusions, laves, etc.), mais l'objet de ce travail porte essentiellement sur le rôle de l'eau.

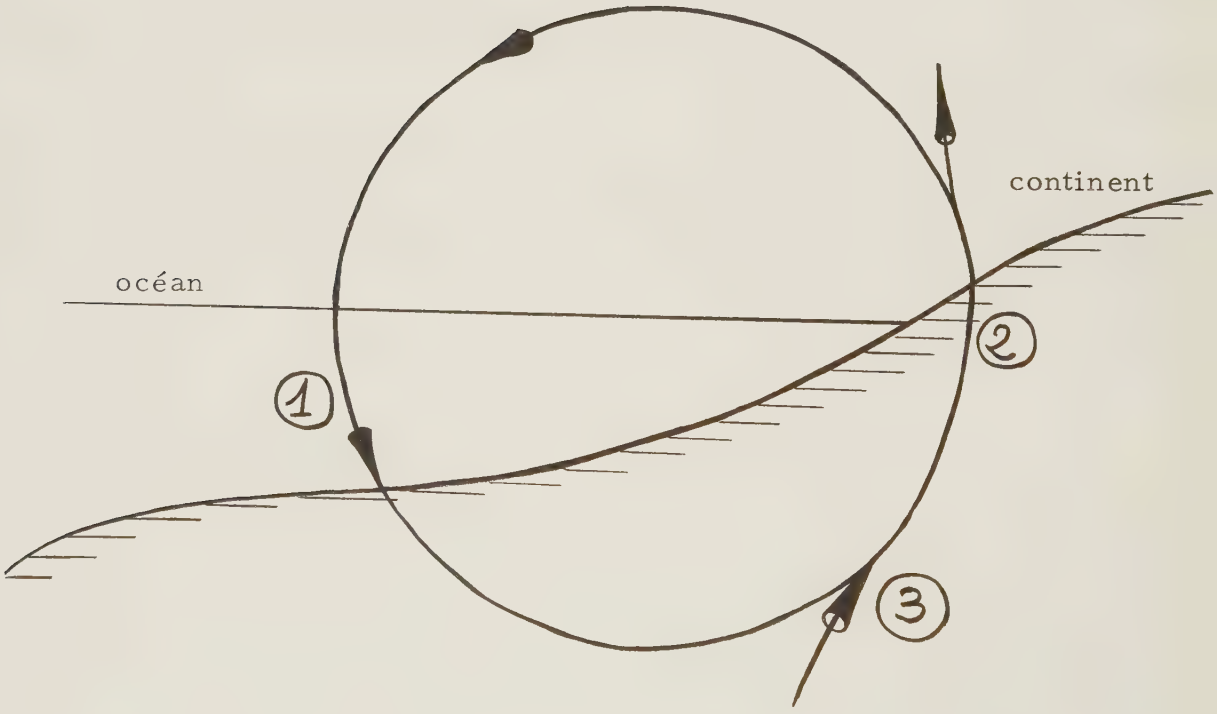
i représente un élément chimique quelconque ;

Φ_i^1 est la quantité de l'élément i traversant de l'océan au continent au cours du temps dt ;

$\Phi_i^1 = \iint \sigma_i^1 . ds$; σ_i est la quantité infinitésimale d'un élément chimique i traversant une portion de surface continentale ds, pendant un temps dt ;

Φ_i^2 est la quantité de l'élément i passant du continent à l'océan ou traversant le continent pour arriver en surface.

Fig. 7 - Le cycle ouvert de la matière.



Si la composition de l'océan est maintenue constante lors de l'accroissement du volume des continents et de celui de l'océan et si la matière arrive de l'intérieur du globe (niveau 3 de la fig. 7) vers sa surface (niveau 2 de la fig. 7), nous devons avoir nécessairement un cycle géochimique ouvert avec une sédimentation dans l'océan inférieure à la quantité d'éléments parvenus sur le continent.

La constance de la composition de l'eau océanique

Il n'existe pas de démonstration vraiment satisfaisante qui autorise à supposer que la composition de l'eau océanique est restée constante depuis sa formation jusqu'à nos jours. Cependant notons quelques points particuliers très différents :

1° - Arguments paléontologiques

Les espèces marines ont certes évolué, mais n'ont pas toutes disparu. Une variation très importante de la concentration en sels dans l'eau de mer aurait dû aboutir à la disparition quasi totale de la vie dans le milieu aquatique.

2° - Les calculs de A. P. VINOGRADOV (1968)

Supposant un lien entre les quantités de basaltes émis et l'eau "juvénile" arrivant en même temps à la surface de la Terre, A. P. VINOGRADOV, qui admet que les continents dérivent de basaltes primaires, a calculé que les quantités d'eau apportées par les basaltes doivent représenter approximativement 7 % de la masse des continents. Comme la masse des roches cristallines des continents est 3 fois supérieure à celle des roches de la croûte océanique, l'auteur en conclut que l'eau serait venue grâce au processus de formation et de croissance des continents. En faveur de ces résultats, les calculs de la quantité de vapeur d'eau accompagnant les émissions volcaniques donnent des valeurs allant de 3 % à 8 % de la masse effusive *. Comme dans les exhalaisons volcaniques actuelles H_2O / C $\simeq$ 3, 5 % et H_2O / HCl $\simeq$ 2 %, nous pouvons dire que l'eau océanique primordiale, résultat du dégazage des fumées acides et de la neutralisation de celles-ci par les roches effusives de la croûte, contenait déjà des sels dissous à peu près dans les mêmes proportions que celles rencontrées à présent.

---

* Les quantités d'eau éjectées lors des éruptions phréatiques sont bien supérieures.

3° - Le modèle géochimique imaginaire de L. G. SILLEN (1967)

Afin de voir quelle réaction stabilise la composition de l'eau de mer, l'auteur a imaginé un système comprenant des quantités d'eau de mer, d'air et de sédiments dans des proportions identiques à celles rencontrées dans la nature. L. G. SILLEN considère un système à 5 composants ($HCl - H_2O - SiO_2 - Al(OH)_3 - KOH$) à l'état d'équilibre et mélangés dans les mêmes quantités relatives que dans la nature. L'auteur écrit la réaction :

$$5\ \underset{\text{kaolinite}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + K^+ = \underset{\text{K-mica}}{KAl_3Si_3O_{18}(OH)_2\ (S)} + 1,5\ H_2O + H^+ \ \ldots$$

qui doit avoir lieu en présence de vapeur d'eau et d'une solution aqueuse contenant des ions H^+, K^+ et Cl^-. Si nous appliquons la règle des phases de GIBBS, nous trouvons 2 degrés de liberté (T et $[Cl^-]$ par exemple).

La condition d'équilibre s'écrit : $K_1 = \dfrac{[H^+]}{[K^+]}$

La condition de charge est :

$$[K^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-] \quad \text{avec} [OH^-] = K_2/[H^+]$$

Si $[Cl^-]$ est fixé, $[H^+]$ et $[K^+]$ seront fixées.

Comme dans l'eau de mer actuelle le pH est égal à 8, l'auteur en conclut que dans l'eau de mer le pH ($pH = -\log [H^+]$) et les concentrations ioniques K^+ etc. doivent être déterminés par des réactions semblables à celles écrites précédemment, d'autant plus que les minéraux argileux y sont très abondants. J. HEMLEY (1961) a également étudié cette réaction chimique ; en extrapolant ses résultats à 25°C, K_1 est égal à $10^{-6,4}$ alors que dans l'eau de mer actuelle K_1 est égal à $10^{-6,2}$.

Nous pensons que ce mode de raisonnement n'est qu'une approche et ne résout pas le problème de la constance de la composition de l'eau océanique car nous pouvons nous demander si les apports sédimentaires actuels sont capables à eux seuls de stabiliser la composition de cette eau. Nous supposons que d'autres réactions ont dû stabiliser la composition de l'eau océanique lors de la formation même de l'océan (apports de solutions provenant du dégazage de la planète et arrivées d'éléments grâce au volcanisme sous-marin). Cette réaction ne saurait à elle seule expliquer la constance de la composition de l'eau de l'océan.

V - CONCLUSION

Après avoir examiné les facteurs importants de répartition des éléments sur notre planète (champ de gravitation, fusion incongruente des silicates, fluides susceptibles de transporter des éléments en dissolution) nous ne retiendrons que le problème de l'eau comme facteur rendant possible la création de roches. Ce rôle de l'eau a fait l'objet de travaux expérimentaux moyennant les hypothèses suivantes :

- Dégazage intense de la planète auquel succèdent la formation de l'océan, de l'atmosphère terrestre et des roches (de la profondeur vers la surface de la Terre) ; ceci à cause du transport de sels dissous dans les fluides (érosion, venues de fluides sur les continents, arrivées de fluides dans l'océan).

- Cycle géochimique partiellement ouvert avec augmentation du volume des continents et des océans et avec constance de la teneur en sels dans l'océan.

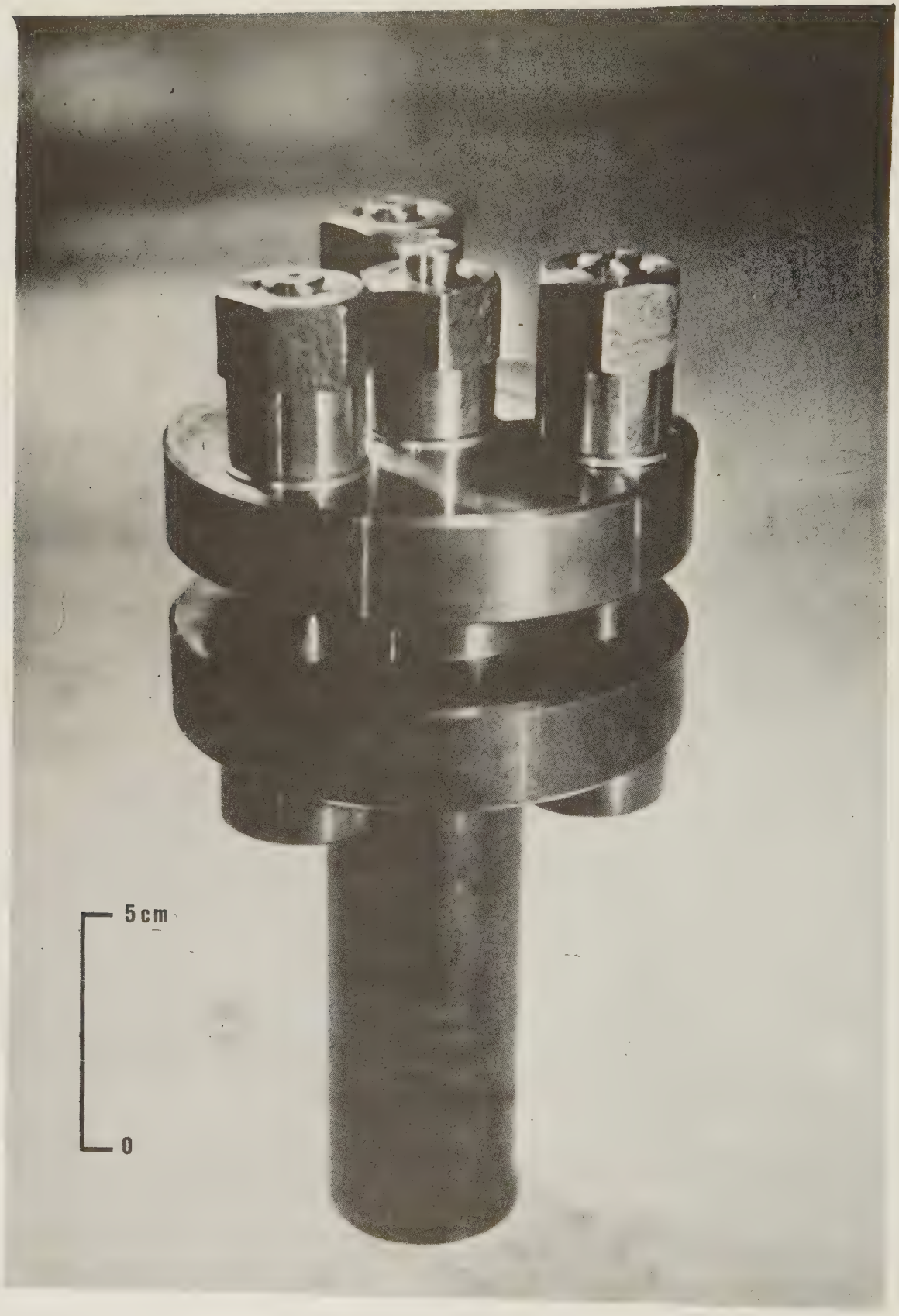
Nous avons réalisé deux types d'essais se complétant :

1° - Essais sur le rôle possible de l'eau dans la mise en solution et le transport des éléments constitutifs d'un basalte (Si, Na, Al, K, Ca, Fe, Mg), à l'aide d'un autoclave sous différentes conditions de pression et de température (cf. chapitre II). La raison du choix du basalte sera examinée au cours du second chapitre.

2° - Essais sur le comportement de certains sels mis en excès dans l'eau de mer. Les expériences effectuées dans des ampoules à décanter ont pour but de déceler l'ordre de précipitation de ces sels après prélèvement et évaporation de la solution et de voir si les sels suivent la loi de précipitation qui est celle de l'ordre inverse de leur solubilité.

CHAPITRE II

MISE EN OEUVRE DES EXPERIENCES



Photographie n° 1

I - APPAREILLAGE UTILISE POUR LA MISE EN SOLUTION DES ELEMENTS CONSTITUTIFS DU BASALTE

Raison du choix du basalte

Ce matériau est abondant dans la croûte terrestre. Les éruptions volcaniques nous suggèrent que le basalte provient d'une certaine profondeur. Le basalte contient tous les éléments principaux facilement dosables dans des liquides tels que l'eau et a fait l'objet de nombreuses études détaillées (sous pression sèche et sous pression de fluides, telles que P_{H_2O} et P_{CO_2}).

Exposé succint de la méthode

Les détails des modes opératoires seront donnés par la suite. 500 mg de poudre de basalte dont le diamètre des grains est inférieur ou égal à 40 μ sont attaqués durant 72 h par de l'eau distillée * (état liquide ou vapeur) sous différentes conditions (P_{H_2O} - T) dans un autoclave en acier spécial inoxydable dont le volume intérieur libre est de 42 cm^3 **. La composition chimique initiale de l'eau est modifiée au cours des essais par les apports d'éléments dissous.

Nous avons choisi le temps de 72 h de chauffe pour la raison suivante : J. T. IIYAMA (1960) avait fait des essais sur la mise en solution des éléments constituant un basalte à olivine de Ito (Japon) pour une température de 400° C et une pression de fluide de 1 500 b. Ensuite, l'auteur a porté sur un graphique bi-logarithmique les concentrations C des oxydes dissous (SiO_2, Na_2O, Al_2O_3, MgO, CaO) en fonction du produit t. m. Les concentrations sont exprimées en mg/l, t est la durée en jours (j) de chauffage de l'autoclave et m représente la quantité de basalte (mg) utilisée pour ces essais. Les expériences de J. T. IIYAMA duraient de 2 à 15 jours. Pour tous les oxydes les courbes C = f (t. m.) présentent des paliers à partir d'une certaine valeur $t_e \cdot m_e$ du produit t. m. Cela veut dire que lorsque cette valeur est atteinte, les concentrations des éléments dissous demeurent en gros constantes (cf. fig. 8). L'auteur pense qu'à $t_e \cdot m_e$ l'équilibre est atteint ($t_e \cdot m_e \simeq 3,5 \cdot 10^2$ j. mg).

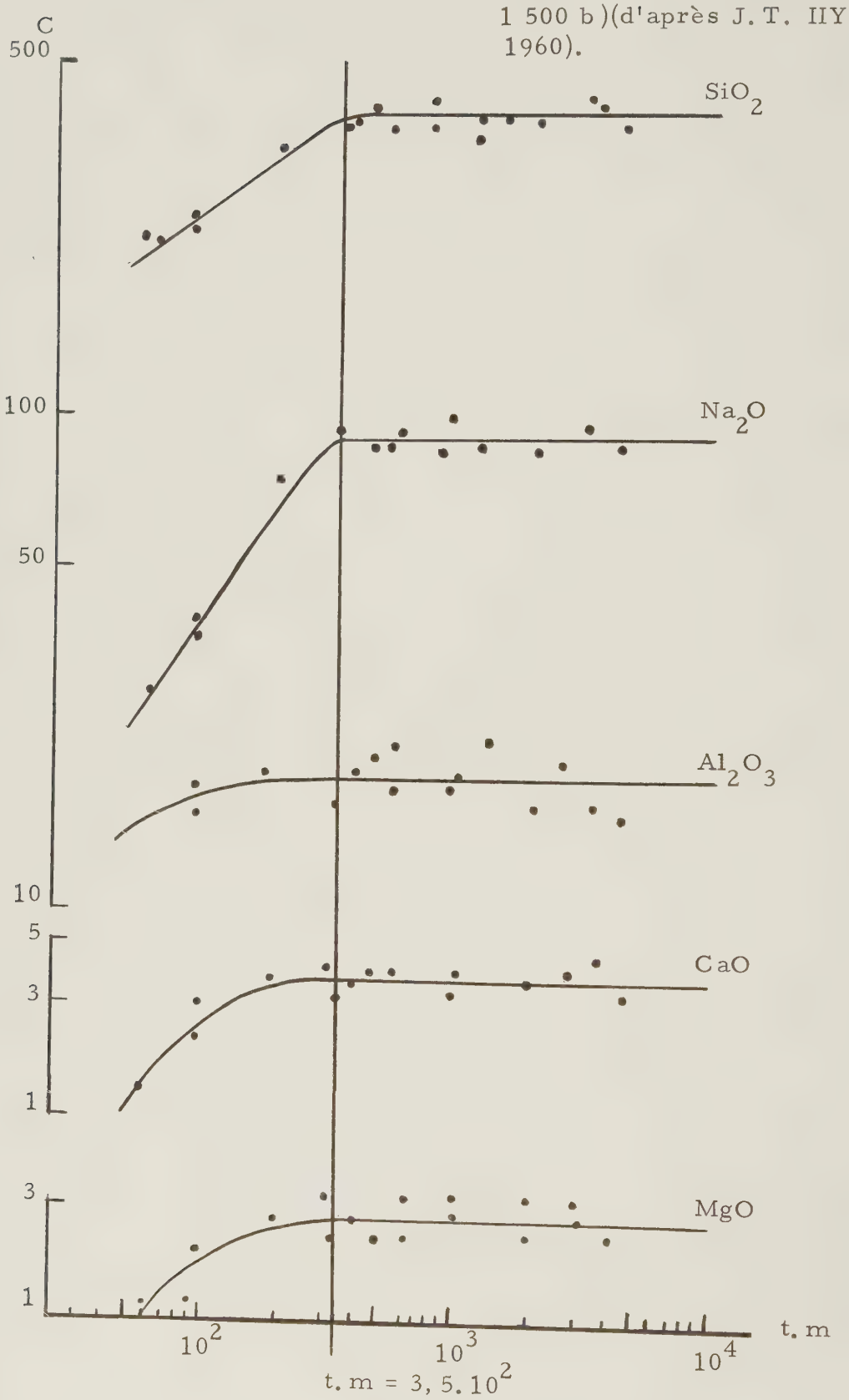
Pour nos essais, nous avons utilisé 500 mg de poudre ; il fallait donc chauffer l'autoclave, au moins durant 17 h afin d'obtenir $t_e \cdot m_e \simeq 3,5.10^2$ j. mg. Nous avons donc pris 72 heures de chauffe pour être sûr d'obtenir ce palier des concentrations dans les domaines (P_{H_2O} - T) choisis qui vont de (23°C - 1 b) à(500° C - 500 b). Après 72 heures de chauffage nous laissons refroidir l'autoclave.

---

* Cette eau distillée est obtenue au moyen d'un alambic en acier inoxydable. (10 l/h ; résistivité de l'eau : 2 M Ω cm^2/cm).

** Nous négligeons le volume des 500 mg de poudre devant celui de l'autoclave.

Fig. 8 - Courbes C = f (t. m.) (400° C - 1 500 b)(d'après J. T. IIYAMA, 1960).



Ce refroidissement du milieu entraîne des précipitations de sels dans la colonne de liquide de l'autoclave, du moins pour les éléments peu solubles. Il y a également des éléments en suspension dans le liquide. Ainsi les résultats des dosages risquent d'être différents de ceux obtenus dans le cas où il y a prélèvement de la vapeur à chaud ; mais, ce dernier n'est pas possible avec l'appareillage utilisé.

Les éléments Si, Na, K, Al, Ca, Fe et Mg sont dosés dans les liquides par absorption ou émission atomique. Et, pour juger l'action de l'eau sur la phase solide non attaquée, la poudre de basalte est étudiée aux rayons X avant et après l'expérience (pour certaines températures).

L'autoclave (cf. photo n° 1)

L'appareil (cf. fig. 9 et fig. 10) est en acier inoxydable, de désignation commerciale NS 190. Il a comme composition :

Cr = 17 %		C = 0,1 %
Ni = 13,5 %	Fe ≃ 66 %	Br = traces
W = 3,5 %		Ti = 0,5 % - 0,6 %

Cet acier tient bien au fluage jusqu'à (600° C - 900 b). Des pressions et des températures supérieures modifient le volume intérieur de l'autoclave donc la P_{H_2O}.

a) - Etanchéité

Après introduction des quantités d'eau et de basalte, l'autoclave est placé dans une matrice en bois qui sera serrée dans les machoires d'un étau. Ce dispositif permet d'opérer un serrage correct des boulons à l'aide d'une clef à long bras de levier. Des joints de cuivre sont disposés sous chaque écrou. Le bouchon dont la partie supérieure présente un filtage est également muni d'un joint de cuivre suffisamment large et épais.

b) - Volume intérieur

Il est de 42 cm^3. En réalité, le volume intérieur varie en fonction de la pression de fluide régnant dans le corps de l'appareil. J. T. IIYAMA estime qu'à 1 500 b , le volume intérieur initial augmente de 0,4 cm^3. Dans le cadre de ce travail, nous ne tiendrons pas compte de ce ΔV pour la bonne raison que nous n'opérons pas à de telles pressions ; d'autre part, l'erreur demeure faible devant les incertitudes quant aux lectures faites sur les tableaux de température des fours.

Fig. 9 - Autoclave grandeur nature.

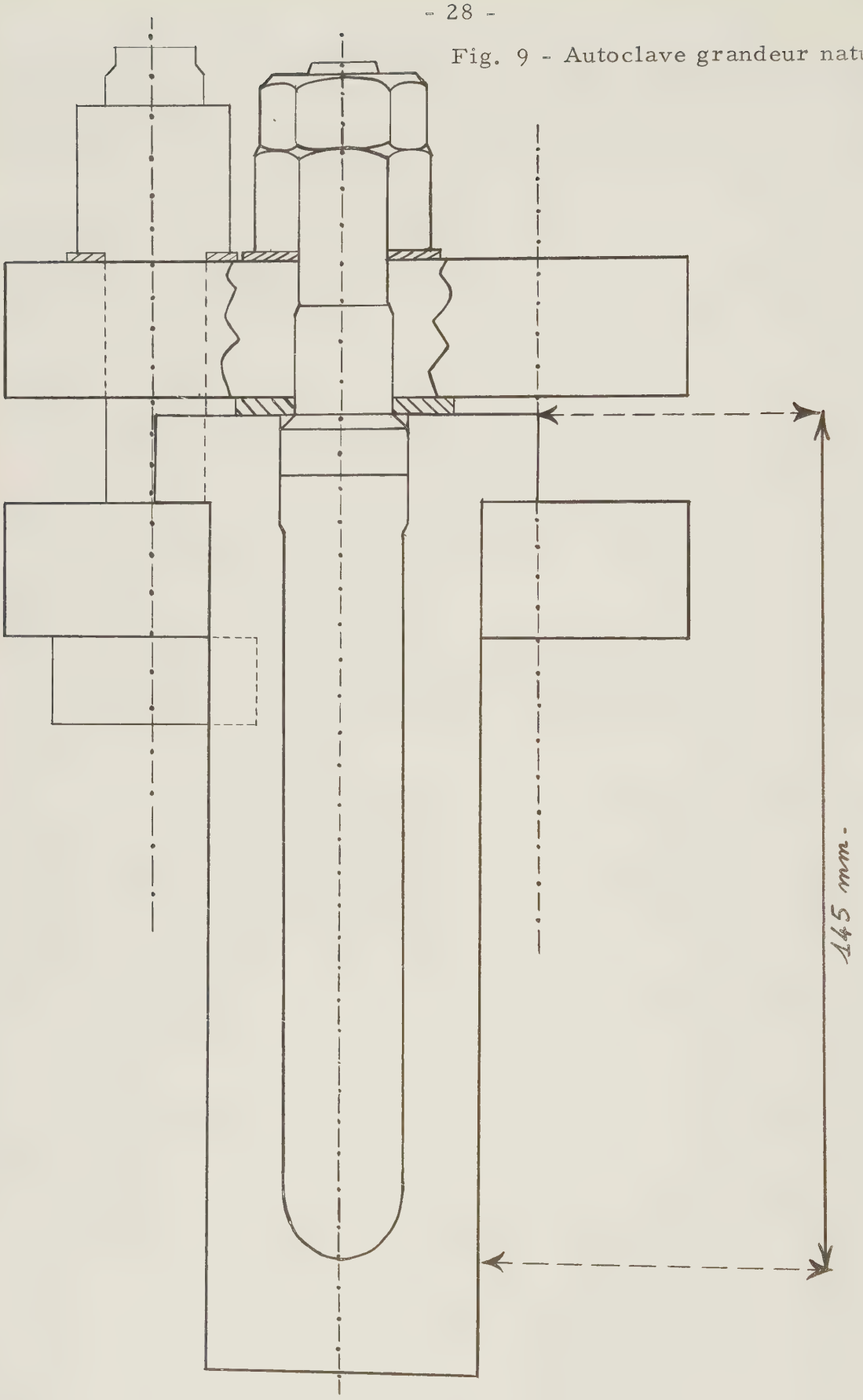


Fig. 10 - Schéma de principe du dispositif four-tableau de commande des températures.

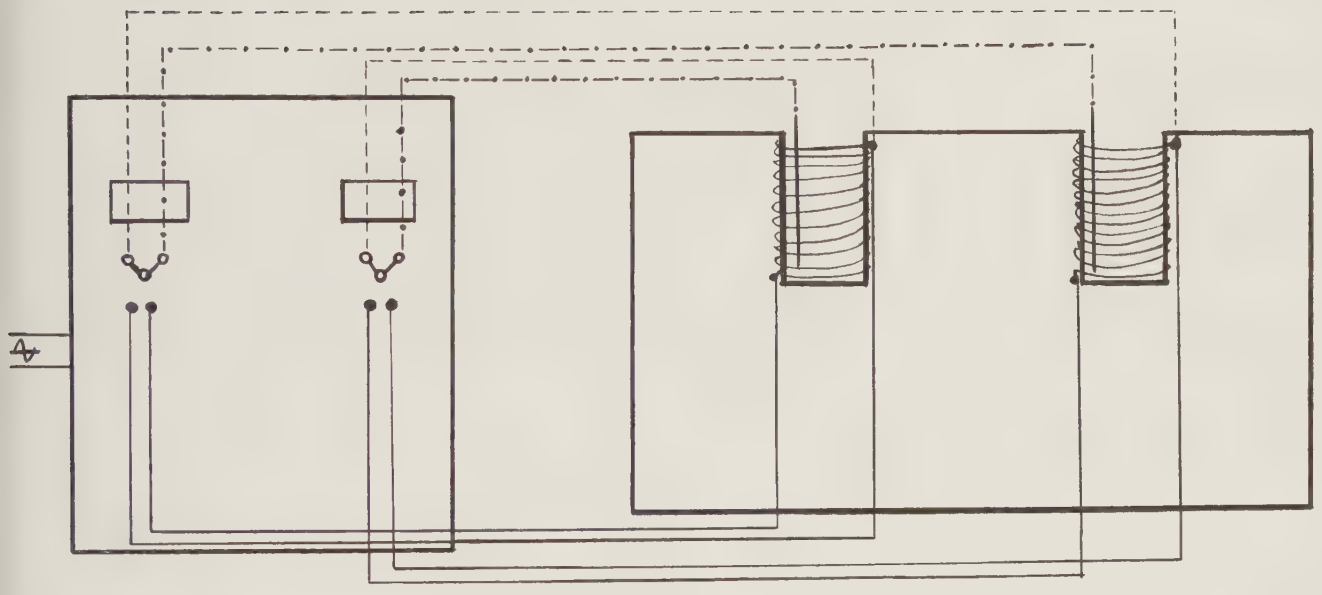


Tableau de commande des températures

Four n° 1
1 kW, 220 V

Four n° 2
1, 5 kW, 220 V

four
ϕ = 130 mm
hauteur 300 mm

couple régulation

couple sécurité

résistance four

contacteur

220 V alimentation

220 V

commande pyromètre

information

thermocouple (nickel-chrome, nickel-allié)

Le four

C'est un four industriel à deux cavités chauffées par des résistances électriques. Dans chacune des cavités, revêtues de quartz, un pyromètre donne la mesure de la température à la base de l'enceinte dans laquelle est disposé l'autoclave.

L'élévation de température est régulière : 400° C sont atteints en 40 minutes pour le four n° 1 et en 2 heures pour le four n° 2. Ce dernier a une inertie thermique plus élevée que celle du four n° 1. Le refroidissement est également régulier. Il faut 17 heures pour passer de 400° C à 100° C (four n° 1) et 10 h 30 pour passer de 400° C à 80° C (four n° 2).

Incertitude dans la mesure des températures

La température vraie de l'autoclave et sa constance pour un essai donné dépendent de sa construction, de l'inertie thermique du four, de l'emplacement du thermocouple.

L'incertitude due à la construction de l'appareil reste importante. En effet, l'incertitude absolue est de 2, 5 % du maximum de l'échelle, cela veut dire que pour une température de 400° C nous aurons :

$$\frac{2,5 \times 400}{100} = 10° \text{ C} \qquad T = 400° \text{ C} \pm 10°\text{C} .$$

Ceci peut faire varier la pression de fluide de $\pm$ 50 b dans des domaines où une faible variation de T entraîne une grande variation de P_{H_2O} .

L'eau dans l'autoclave

L'autoclave est destiné à contenir de l'eau distillée sous sa forme liquide ou vapeur et de la poudre de basalte.

C'est la quantité d'eau introduite dans l'autoclave* qui pour une température donnée va fixer une pression d'eau donnée (cf. tableau V). Si le volume de l'autoclave est V cm^3 (supposé constant) et si la masse volumique de l'eau est ρ g/cm^3 sous des conditions P_{H_2O} 1, T_1, la quantité d'eau à introduire est $Q = V.\rho$.
Les tables de G.C. KENNEDY (1950) (cf. fig. 11) et celles de C.W. BURNHAM et al. (1970) donnent les valeurs de ρ ou $\frac{1}{\rho}$ en fonction de différentes P_{H_2O} et T.

* Nous appelons charge d'un autoclave, le pourcentage de remplissage en volume (cf. tableau IV et fig. 12). Lorsque nous chargeons un autoclave à 50 % environ, la masse volumique de l'eau est de $\pm$ 0, 50 g/cm^3 environ (c'est ce que nous faisons par exemple pour un couple $P_{H_2O}T$ de T = 400° C et P_{H_2O} = 400 b).

Fig. 11 - P T = f $(\frac{1}{\rho})$ Courbes tirées des tables de G.C. KENNEDY (1950).

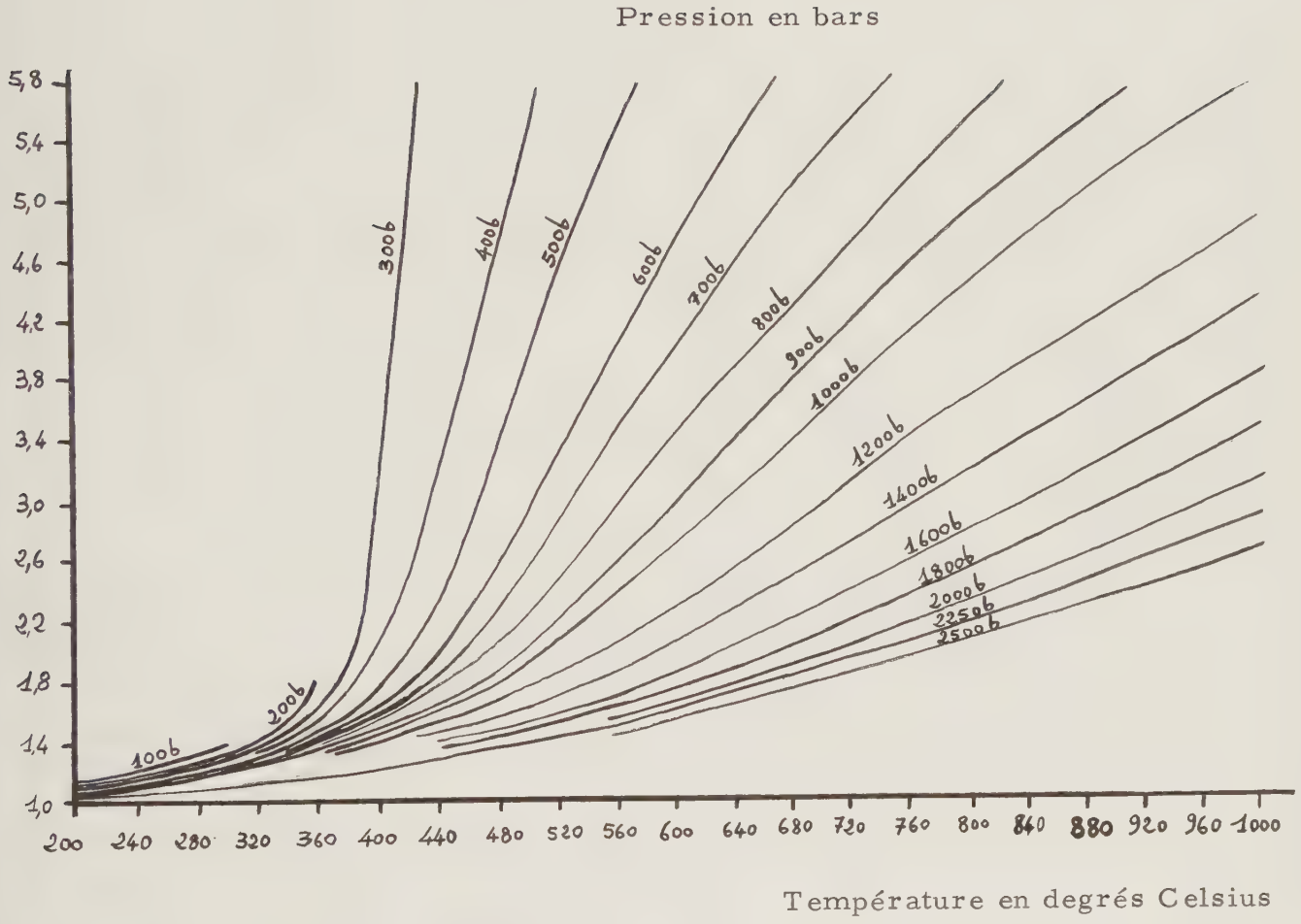


Tableau IV

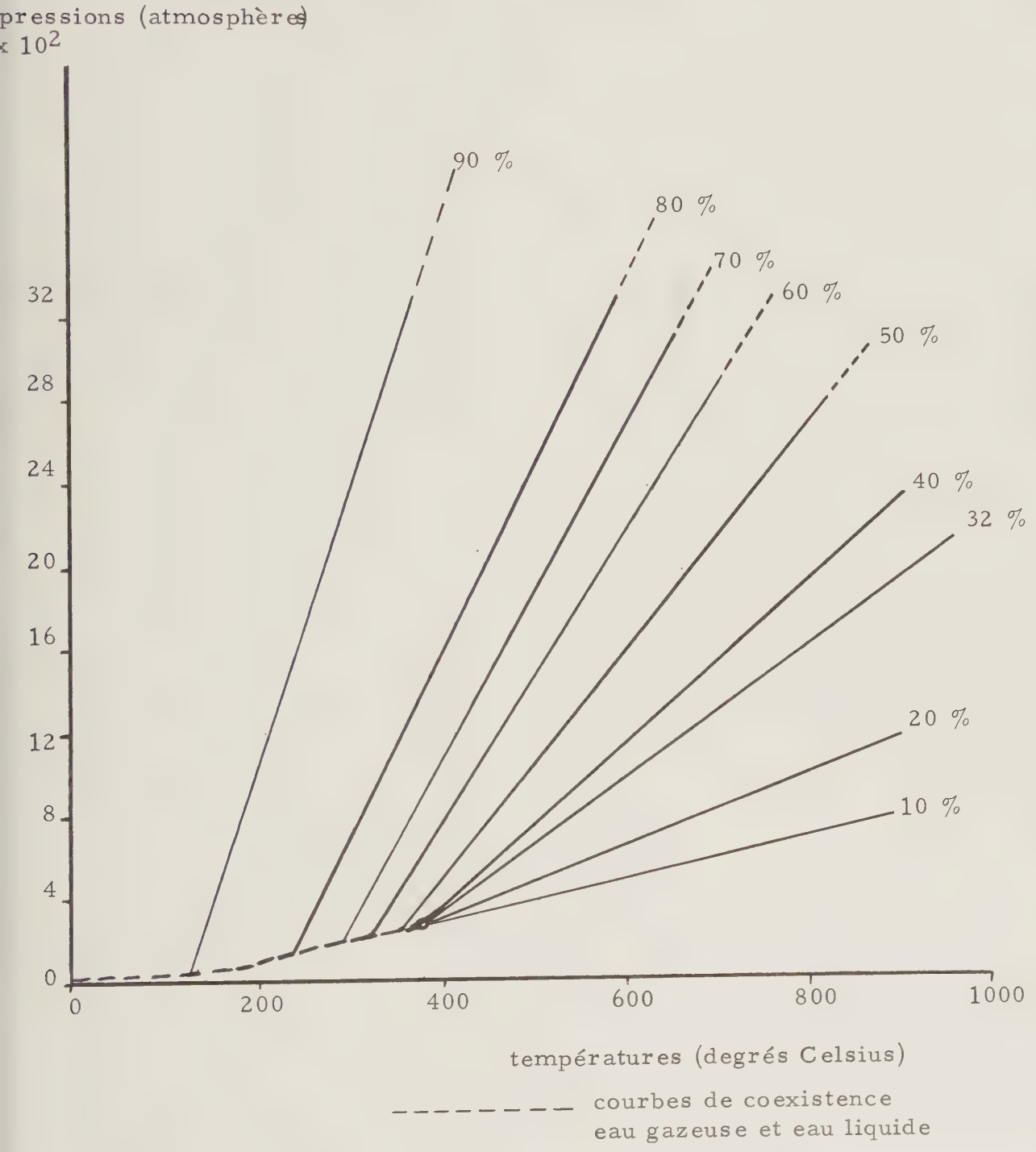
Charge de l'autoclave

(extrait de l'article de R. D. LAUDISE et E. D. KOLB, 1969)

	< 32 %	32 %	> 0,32 %
374°	gaz	gaz disparition du ménisque	gaz
température ↑	quand la température augmente, le ménisque liquide-gaz descend; ensuite nous n'avons que du gaz	quand la température augmente, le ménisque ne se déplace pas au cours du chauffage	quand la température augmente, le ménisque liquide-gaz s'élève et le liquide remplit l'autoclave
0°			

Fig. 12 - Pourcentage de remplissage = f (P_{H_2O}T)

Relation entre P_{H_2O} et T pour l'eau de différentes densités



Nous ne tiendrons pas compte de l'incertitude sur la valeur de la quantité d'eau introduite dans l'autoclave ($q = \pm$ 0,005 cm^3) ; elle est faible, donc n'influe que très peu sur la valeur P_{H_2O}. Cette incertitude provient de l'erreur de parallaxe et de l'erreur de lecture de la position exacte du ménisque air - eau dans la pipette.

N. B. - L'eau distillée introduite est toujours fraîche, et elle sert à laver tout ustensile utilisé au cours des essais.

Echanges dans l'autoclave

Des essais avec eau distillée vierge ont été effectués afin de déceler les quantité de fer passant des parois de l'autoclave dans la solution. A 400° C - 400 b nous avons trouvé que de 0,07 mg/l à 0,35 mg/l de fer passait dans la solution. Ces quantités non négligeables correspondent à un essai qui a duré un jour de chauffe et avec un autoclave neuf. Un essai suivant à 400 °C - 400 b durant 3 jours de chauffe a donné 0,01 mg/l de fer. Dans ce cas, la quantité de fer est tout à fait négligeable par rapport à la valeur de la quantité de fer dissoute dans le cas d'un essai identique mais avec de la poudre de basalte. Pour des températures inférieures à 570°C, le fer provient surtout de Fe_3O_4. Nous avons la réaction suivante de réduction de la vapeur d'eau par Fe :

$$3\ Fe + 4\ H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4\ H_2.$$

Tableau V

Températures et Pressions de vapeur d'eau régnant dans l'autoclave

Couples choisis T (°C)	P_{H_2O} (b)	Masse volumique de l'eau (g/cm^3)	Pourcentage de remplissage	Volume d'eau introduit (cm^3)
23	1	1	100 %	42
60	100	0,98	98 %	41,45
100	100	0,96	94 %	40,45
200	200	0,878	88 %	36,90
240	110	0,821	82 %	34,50
265	440	0,819	82 %	34,50
300	300	0,751	75 %	31,55
400	400	0,52	50 %	21,85
400	600	0,608	61 %	25,55
500	500	0,257	25 %	10,8

II - LE BASALTE PORPHYRIQUE

Description pétrographique. Composition chimique

L'échantillon, prélevé non loin du Signal du Limon dans le Cantal (feuille Murat XXIV 35 ; échelle 1/50 000 ; X = 632, 1 ; Y = 317, 7 ; Z = 1 568 m) est décrit dans la thèse de N. VATIN-PERIGNON (1966).

C'est un basalte sain, grisâtre, vacuolaire, à nodules d'olivine et à beaux cristaux d'augite (cf. photos 2 et 3). Le tableau VI donne la composition chimique de ce basalte, les équivalents monométalliques, la norme virtuelle, les paramètres C.I.P.W. LACROIX ainsi que les compositions modales de la pâte et des phénocristaux.

Photographie n° 2 : pyroxène dans le basalte porphyrique (grandissement : X 33)

Tableau VI : basalte porphyrique du Signal du Limon (Cantal)

Analystes : Mme B. USELLE)
Mme F. KELLER)

Labo de Grenoble, analyse n° 751

Constituants	% à l'analyse
SiO_2	48,60
Al_2O_3	15,20
Fe_2O_3	4,50
FeO	5,90
MgO	8,35
CaO	9,50
Na_2O	3,80
K_2O	1,40
TiO_2	2,05
P_2O_5	0,60
MnO	0,15
H_2O^+	0
H_2O^-	0,15
	100,20

Composition virtuelle % poids	
Q	-
Or	8,34
Ab	26,59
An	20,57
Ne	2,91
Pyr	18,24
Per	11,65
Ap	1,34
Min	10,44

Paramètres C.I.P.W. LACROIX

p	'III	h	2
q	5'	k	2(3)
r	3	l	2
s	4	m	2

% des équivalents monométalliques	
Si	44,70
Al_3^+	16,50
Fe_3^+	3,11
Fe_2^+	4,50
Mg	11,40
Ca	9,40
Na	6,80
K	1,65
Ti	1,42
P	0,47
Mn	0,12

Composition modale des phénocristaux et de la pâte

Minéraux	Phénocristaux 25 %	Pâte 75 %
labrador	0,3	33
andésine	-	11
augite	11,8	21
olivine	8,8	4
apatite	-	1,8
biotite	-	0,3
min. opaq.	4	3,8

IC = 56 IP = 27

Tableau VII

Olivine du basalte du Signal du Limon (Cantal)
analyste : F. KELLER (1969)
référence n° 489 du catalogue de Grenoble

Constituants	% à l'analyse
SiO_2	37,55
Al_2O_3	1,00
Fe_2O_3	2,40
FeO	19,20
MgO	37,05
CaO	1,40
Na_2O	0,20
K_2O	0,15
TiO_2	0,20
P_2O_5	0,10
MnO	0,25
H_2O^+	0,80
H_2O^-	0,20
Total	100,50

% des équivalents monométalliques	
Si	32,92
Al_3^+	1,00
Fe_3^+	1,57
Fe_2^+	14,06
Mg	48,36
Ca	1,26
Na	0,30
K	0,16
Ti	0,10
P	0,05
Mn	0,16

a = 132,88

k = 0,030

X = 1,99

% Fo = 72,8 %

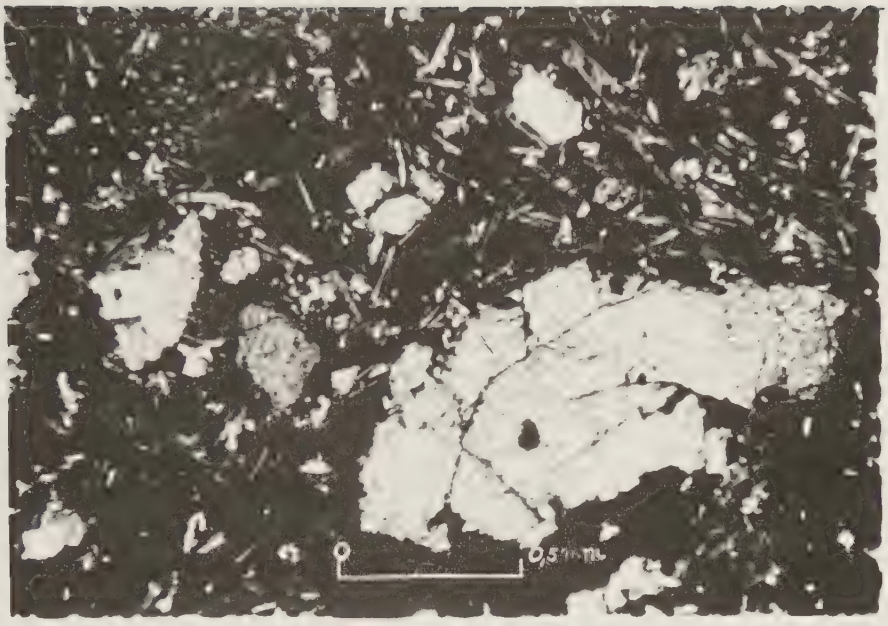
% Fe = 22,66

% Mg = 77,33

Formule structurale

$(Si_{0,98})(Al_{0,02}\,Ti_{0,003}\,Fe'''_{0,05})$

$(Fe''_{0,42}\,Mn_{0,004}\,Mg_{1,45}\,Ca_{0,04})$



Photographie n° 3 : olivine dans le basalte porphyrique (grandissement : X 48)

Olivine

Elle présente une structure poecilitique englobant surtout des plagioclases. Sa composition chimique (cf. tableau VII) montre qu'il s'agit d'une olivine surtout magnésienne (73 % FO) et renfermant 0,2 % de TiO_2 et 1,40 % de CaO. La formule structurale de l'olivine est également indiquée sur ce même tableau. Après diffraction aux rayons X et utilisation de l'abaque du déplacement de la raie 1.3.0.* de l'olivine (entre fayalite et forstérite) dressée par H.S. YODER et Th. S. SAHAMA (1957), nous pouvons dire qu'elle renferme à peu près 70 % de moles de forstérite.

* Soit entre 2 θ compris entre 32°32 et 31°39. Anticathode de cuivre.

Tableau VIII

Pyroxène dans basalte du Signal du Limon (Cantal)
analyste : F. KELLER
(réf. n° 495 du catalogue de Grenoble)

Constituants	% à l'analyse
SiO_2	48,45
Al_2O_3	5,35
Fe_2O_3	2,95
FeO	4,55
MgO	15,70
CaO	20,90
Na_2O	0,75
K_2O	0,20
TiO_2	1,00
P_2O_5	0,05
MnO	0,15
H_2O^+	0,10
H_2O^-	0,15
Total	100,30

% des équivalents monocationiques	
Si	44,38
Al_3^+	5,77
Fe_3^+	2,03
Fe_2^+	3,46
Mg	21,39
Ca	20,51
Na	1,32
K	0,22
Ti	0,71
P	0,0006
Mn	0,001

d = 149,56
k = 0,040
W = 0,88
X = 0,99 X, Y, W = 2
Y = 0,19
Z = 1,93

Formule structurale

$$(Si_{1,78}\ AL_{0,15}\ O_6)(AL_{0,07}\ Fe'''_{0,08}\ Ti_{0,7})$$

$$(Fe''_{0,14}\ Mg_{0,85})(Ca_{0,8}\ Na_{0,05}\ K_{0,008}$$

Feldspaths

Dans la pâte, presque doléritique, se trouvent des microlithes de feldspaths non orientés que nous attribuons au labrador ($\alpha \simeq 30°$).

L'analyse aux rayons X permet de déceler : albite de haute température, orthose, labrador et bytownite.

Tri des minéraux : une séparation par liqueurs denses a donné trois fractions dont les pourcentages relatifs sont les suivants :

- d = 2,70
  95, 9 % : plagioclases (albite, andésine)
- d = 2,64
  4 % : traces de quartz, labrador, albite de haute température.
- orthose 0,06 %

Nous avons donc beaucoup de termes moyens de la série des plagioclases.

Magnétite

Elle se trouve dans la pâte et renferme 0,2 % de TiO_2, alors qu'il y en a 2,05 % dans le basalte.

Biotite

Elle se présente sous forme de rares et fines lamelles dans la pâte. L'analyse aux rayons X nous a permis de confirmer l'observation optique de N. VATIN-PERIGON (1966).

Pyroxène (cf. tableau VIII)

Il s'agit d'une augite titanifère. La composition chimique montre que ce minéral renferme 20, 90 % de CaO et 1 % de TiO_2. La pâte renferme de nombreux grains d'augite.

Analcime

En plages éteintes en lumière polarisée, il est parfois présent dans les pores des phénocristaux de labrador.

Dans le cadre de ce travail, nous avons à prendre en compte uniquement les sept oxydes principaux du basalte.

Mode de représentation vectorielle de V. N. LODOCHNIKOV (1924-1926)

Ce diagramme (cf. fig. 13) a l'avantage de représenter aisément sept composants à la fois. Comme base de la représentation des compositions nous opérons à l'aide d'un triangle rectangle isocèle dont les côtés de l'angle droit sont divisés en 100 parties égales.

Remarques sur l'emploi de ces diagrammes

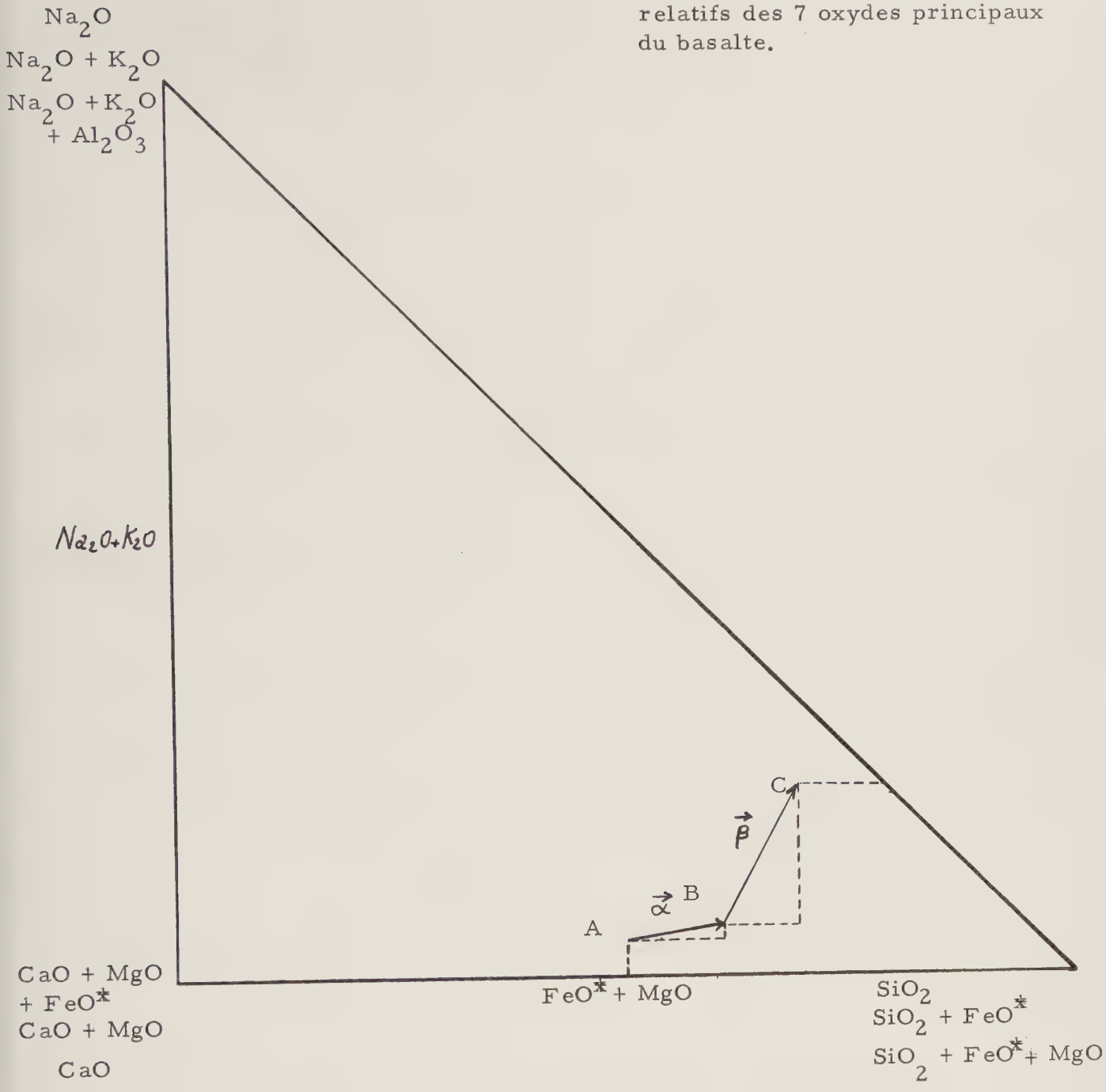
- Ce diagramme possède les propriétés complètes de barycentricité ; c'est-à-dire que dans chaque cas nous pouvons additionner ou soustraire graphiquement les vecteurs des compositions.

- Dans le cas qui nous intéresse, nous avons regroupé les oxydes de fer.

- Le fait que la somme des sept oxydes principaux constituant le basalte soit ramenée à 100 %, ne présente pas de difficulté puisque les oxydes représentés sont ceux qui dominent dans la composition de la roche (cf. fig. 13). Nous ne tenons pas compte du TiO_2 car le titane ne sera pas dosé dans les liquides d'attaque du basalte.
- Nous avons opéré de la même façon avec les sept éléments principaux correspondant aux sept oxydes principaux (cf. fig. 14), car par la suite nous pourrons dresser de tels diagrammes afin de représenter vectoriellement la composition chimique des fluides dosés après les essais (Si_+ Na_+ K_+ Al_+ Ca_+ Fe_+ Mg = 100).

Sur de tels diagrammes, nous reportons des segments proportionnels aux teneurs des composants dans un certain ordre constant, à partir du sommet de l'angle droit, dans des directions alternativement parallèles aux côtés de cet angle.

Fig. 13 - Représentation des pourcentages relatifs des 7 oxydes principaux du basalte.

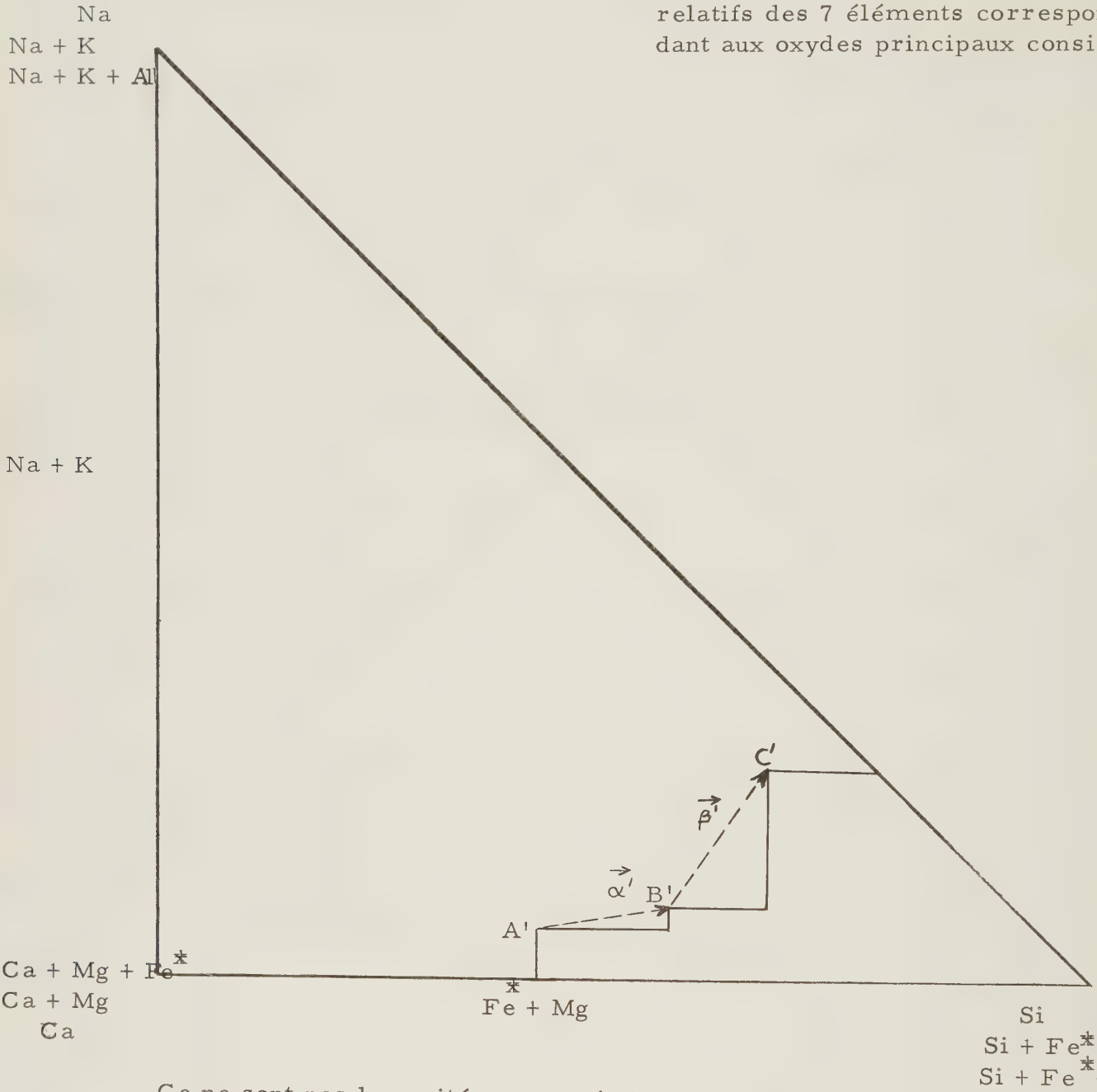


SiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3 + FeO$	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
49, 97	15, 63	10, 70	8, 59	9, 77	3, 91	1, 44
a	f	c	e	g	b	d

$$a + b + c + d + e + f + g = 100$$

* Nous avons pris $FeO = \Sigma$ oxydes de fer

Fig. 14 - Représentation des pourcentages relatifs des 7 éléments correspondant aux oxydes principaux considér



Ce ne sont pas les unités monométalliques au sens de P. LAFFITTE (1957) mais les éléments chimiques eux-mêmes que nous utilisons dans ce travail (dans la représentation sur diagramme).

Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
41,29	14,65	14,10	10,34	12,36	5,13	2,11
a'	f'	c'	e'	g'	b'	d'

a' + b' + c' + d' + e' + f' + g' = 100

* Par Fe, nous entendons $Fe^{2+} + Fe^{3+}$

Conformément à la méthode de V.N. LODOCHNIKOV, nous pouvons représenter sept composants par deux vecteurs dont les points initiaux (origine) et finals (extrémité) représentent les projections barycentriques de trois compositions à trois composants, chacune de ces compositions étant obtenue par un groupement différent de composants.

- Le point initial A du premier vecteur $\vec{\alpha}$ représente la projection barycentrique de la composition à trois composants :

$$a + b + (c + d + e + f + g)$$

- Le point B à l'extrémité du vecteur $\vec{\alpha}$ (et à l'origine du vecteur $\vec{\beta}$) représente la projection barycentrique de la composition à trois composants* :

$$(a + c) + (b + d) + (e + g + f)$$

- Le point C (à l'extrémité du vecteur $\vec{\beta}$) représente la projection barycentrique de la composition à trois composants *:

$$(a + c + e) + (f + d + b) + g$$

Essais à l'autoclave

a) - Poudre de basalte utilisée

Pour les essais, nous utilisons une poudre de basalte issue d'un broyage aux anneaux. La dimension des grains est $\leqslant 40\mu$. Ainsi,le contact solide-vapeur ou solide-liquide s'opère bien et la pression totale de fluide ne doit pas être modifiée d'autant plus que nous ne travaillons que sur 500 mg de poudre. Trop de poudre diminuerait le volume intérieur libre de l'autoclave ; c'est-à-dire que la masse volumique de l'eau augmenterait, donc que la P_{H_2O} atteindrait des valeurs bien supérieures à celles désirées, et cela pour une même température.

---

* Sachant que

a = SIO2

b = Na_2O

c = $FeO + Fe_2O_3$

d = K_2O

e = MgO

f = Al_3O_3

g = CaO

b) - Durée des essais

Lorsque la température désirée est atteinte, nous maintenons une température constante de l'autoclave durant 72 heures (nous avons expliqué au début de ce chapitre le choix de ce temps de chauffe). Au terme de ces 72 heures, le courant est coupé et nous laissons refroidir l'autoclave pendant 72 heures.

c) - Produits récupérés

Le liquide est versé soigneusement et directement afin d'éviter trop de pertes) dans les tubes de polypropylène (nalgène) dont le volume est de 14 cm^3. En réalité, le volume n'est que de 13 cm^3 lorsque le tube est pourvu de son bouchon. L'avantage que présentent ces tubes est la limitation des diffusions pouvant exister entre les parois et la solution. De cette façon, nous évitons les échanges d'alcalins qui ont lieu dans les tubes de verre. D'autre part les liquides sont dosés directement dans ces tubes. Ensuite ces liquides sont analysés de 5 à 7 jours après la coupure du courant alimentant le four, ou encore de 2 à 3 jours après les avoir sortis de l'autoclave. Quant aux solides restants, ils sont pesés, et analysés par la méthode de diffraction aux rayons X.

d) - Choix des couples P_{H_2O} - T

Tout en restant dans les limites possibles de performance de l'appareillage nous avons choisi trois séries de couples P_{H_2O} - T.

- Série 1 : essais à P_{H_2O} constante.

  60°C - 100 b ; 100°C - 100 b ; 240°C - 110 b.

- Série 2 : variation linéaire de P_{H_2O} en fonction de T.

  23°C - 1 b ; 100°C - 100 b ; 200°C - 200 b.
  300°C - 300 b ; 400°C - 400 b ; 500°C - 500 b.

- Série 3 : variation parabolique de P_{H_2O} en fonction de T.
  23°C - 1 b ; 60°C - 100 b ; 240°C - 110 b ; 265°C - 440b
  400°C - 600 b.

Nous avons également une série d'essais appelés "essais à pression estimée" :

500°C - 275 b ; 500°C - 350 b ; 500°C - 450 b.

Nous verrons au cours du 3e chapitre ce qu'ils signifient.

Comme nous pouvons le constater, les couples P_{H_2O} - T sont répartis et ne laissent pas de trop vastes domaines sans résultats.

N.B. - Nous aurions pu nous servir, pour fixer nos couples P_{H_2O} - T, des valeurs données par les courbes classiques du gradient géothermique ; mais, ceci n'a pas lieu d'être car nous nous intéressons surtout à une ascension de fluides dans l'écorce terrestre.

III - PROBLEMES POSES PAR LA MISE EN SOLUTION ET LA PRECIPITATION DE CERTAINS SELS EN EXCES DANS L'EAU DE MER - APPAREILLAGE

Précipitation des sels dans une eau de mer en cours d'évaporation

De nombreux auteurs admettent que dans une eau de mer en cours d'évaporation, les sels précipitent selon l'ordre inverse de leur solubilité. En réalité la nature chimique des sels déposés dépend beaucoup de la température de l'eau évaporée et de la vitesse de cristallisation.

Si nous examinons les résultats des expériences d'USIGLIO (cf. A.M. BATEMAN, 1952) qui a analysé les sels précipitant et la saumure résiduelle lors de l'évaporation progressive d'une certaine quantité d'eau de la Méditerranée à 40°C (cf. tableau IX), nous obtenons l'ordre de dépôts suivant : CO_3Ca, puis SO_4Ca, ensuite Cl Na et les sels déliquescents (Cl_2Mg, Cl K). Dans ce cas précis, les sels précipitent dans un ordre inverse de leur solubilité. Cependant, si nous conservons l'esprit de ce qui a été écrit dans le premier chapitre, nous avons à prendre surtout en considération des sels qui arrivent par ascension dans l'eau de mer et la façon dont ils précipitent. Nous pensons que la précipitation de sels dans l'eau de mer n'est pas due, dans tous les cas, à une évaporation et que d'autres phénomènes sont susceptibles de provoquer des précipitations ; citons les apports volcaniques sous-marins conduisant à des arrivées de sels en excès, par exemple. Dans ce cas n'y aurait-il pas précipitation surtout à cause de l'excès de sel ?

D'ailleurs, dans la nature, l'ordre logique du dépôt des sels en sens inverse de leur solubilité n'est pas toujours respecté ou encore n'apparaît pas systématiquement.

Tableau IX

Sels précipités en fonction du volume restant de solution (d'après USIGLIO)

Volume	Sels précipités
1 000	
0,533	Fe_2O_3
	CO_3Ca
0,190	$SO_4Ca.2H_2O$
0,095	Cl Na
	SO_4Mg
	Cl_2Mg

Fig. 15 - Coupe de l'anticlinal de Stassfurt.
(d'après FULDA) (simplifié).

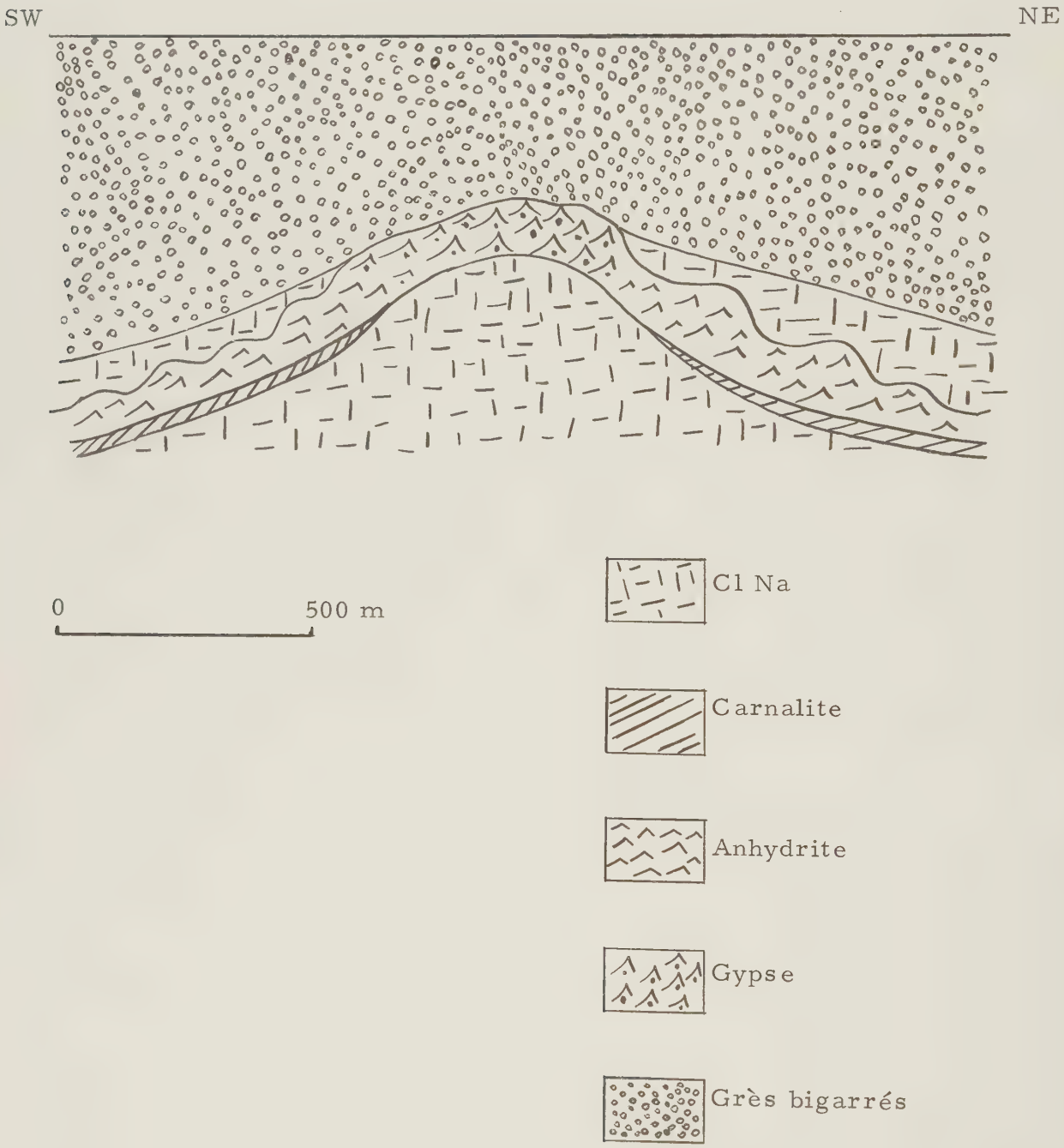
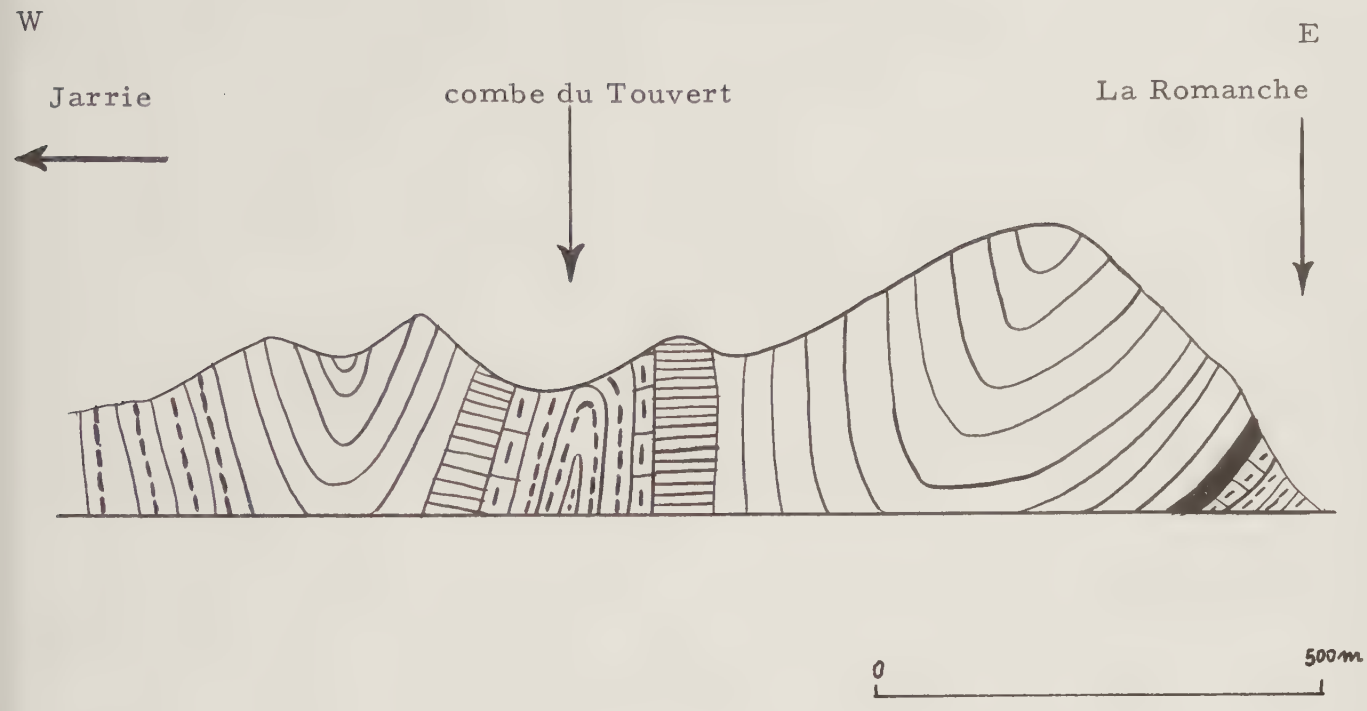


Fig. 16 - Les plis de "les combes" de Champ-sur-Drac (Isère), d'après Ch. et P. LORY.



Gypse et anhydrite

Calcaire dolomitique

Spilites

Rhétien

Lias

Les couches salines dans la nature

Si nous construisons la coupe SW - NE de l'anticlinal de Stassfurt (cf. fig. 15), nous voyons qu'une grande quantité de sel est surmontée par du gypse et de l'anhydrite. Dans une précipitation due à l'évaporation d'eau de mer, le gypse aurait dû précipiter avant le Cl Na ; mais, dans ce cas, les gypses surmontent la masse principale de Cl Na.

La coupe des "Combes de Champ-sur-Drac" (Isère) (cf. fig. 16), montre que le CO_3Ca et le CO_3Ca, CO_3Mg) surmontent le gypse alors que celui-ci devrait se trouver au-dessus de CO_3Ca.

Certains auteurs supposent que la séquence des sels n'existe pas toujours à cause d'une évaporation incomplète empêchant le dépôt des sels les plus solubles. De plus, il n'est pas toujours possible d'invoquer une transgression afin d'expliquer la lacune de certains sels dans la succession, surtout lorsqu'il n'y a pas de conglomérats.

Le cycle du Ca

De même que nous l'avons fait pour les roches salines, par extension, nous avons à prendre en considération les couches de calcaires et de dolomies. Il y a une autre façon d'envisager le cycle du Ca. Jusqu'à présent on n'a pas beaucoup pensé à une arrivée sous-marine de fluides riches en Ca, ou à une venue de fluides provoquant la précipitation de carbonates.

Les imposantes couches sédimentaires qu'offre la nature se sont-elles formées dans une eau de mer en cours d'évaporation ou peut-être, pour certaines d'entre elles, grâce à une arrivée de sels en excès entraînant leur propre précipitation ?

Au cours du 5e chapitre, nous verrons des exemples de couches sédimentaires (calcaires, calcaires argileux, calcaires dolomitiques) se trouvant au contact des laves spilitiques du Pelvoux et dont l'origine pourrait éventuellement être attribuée à l'arrivée d'excès de sels en milieux sous-marins.

Essais au Laboratoire

Au Laboratoire, nous avons étudié la précipitation de certains sels mis en excès dans une eau de mer artificielle. Ces essais ne sont que qualitatifs ou tout du moins semi-quantitatifs.

Composition de l'eau de mer utilisée

La composition de l'eau de mer utilisée est la suivante, (cf. L. BESSON, L. HACKSPILL, A. HEROLD (1958)):

Cl Na	25, 60 g/l
Cl K	0, 66 g/l
Cl_2Mg	3, 17 g/l
SO_4Mg	1, 95 g/l
SO_4Ca	1, 26 g/l
CO_3Ca	0, 1 g/l

Méthode utilisée

Les essais ont été effectués sous des conditions normales de P et T régnant au laboratoire (cf. photo 4 page 52), dans des ampoules à décantation.

a) - Manipulation avec l'eau de mer uniquement (sans excès de sel)

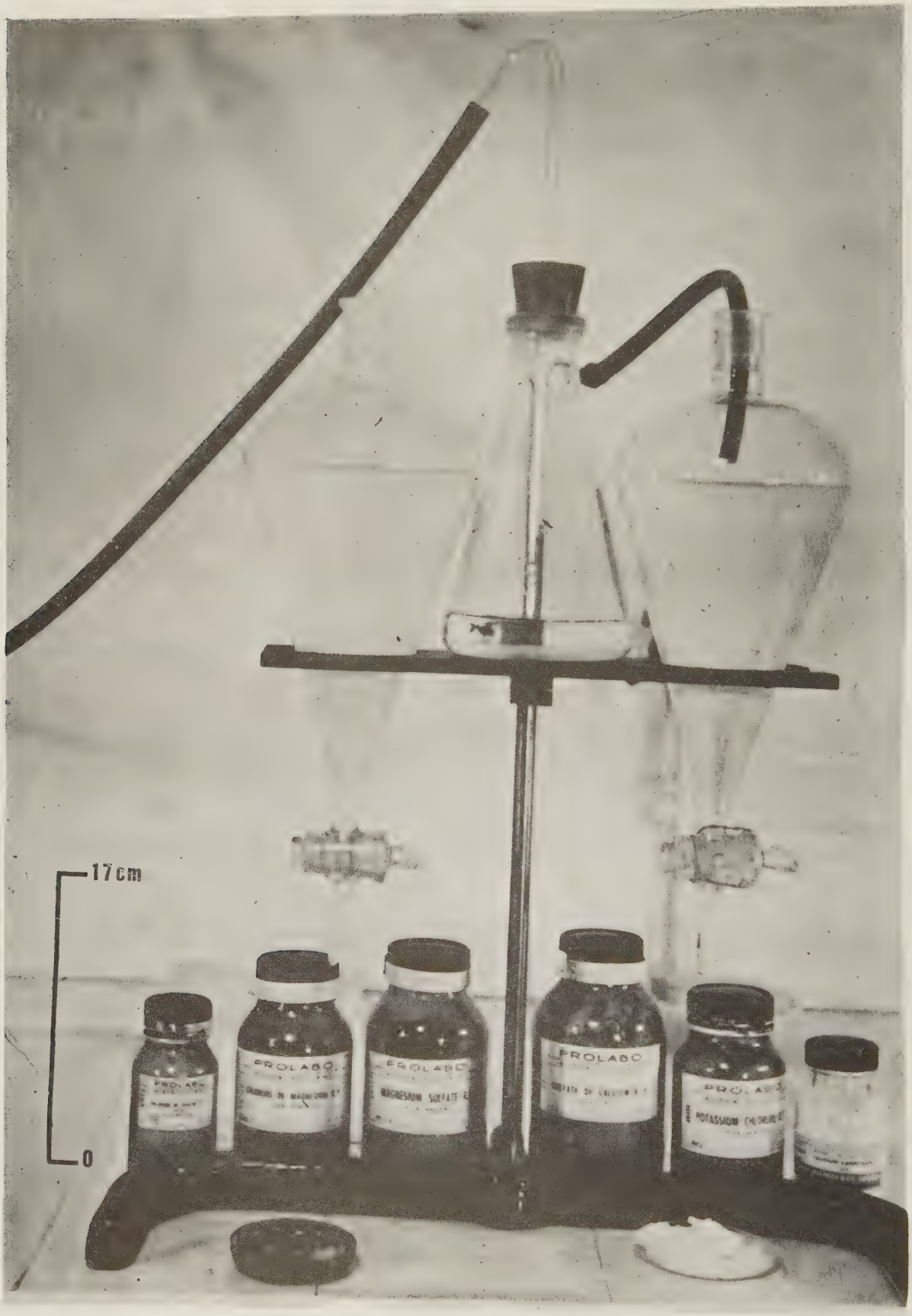
Nous prélevons, grâce à un robinet, les sels précipités dans le fond de l'ampoule à décantation contenant de l'eau de mer, à des intervalles de temps réguliers (1/2 heure, 3 jours, 1 semaine et 3 semaines). De plus, au bout de 3 semaines, nous prélevons une certaine quantité de solution en surface avec une pompe à vide. Après récupération dans les coupelles de verre, nous laissons évaporer les solutions jusqu'à ce qu'il y ait cristallisation des sels. Ensuite, les sels sont étuvés et analysés par la méthode de diffraction aux rayons X.

b) - Manipulation faite avec excès de sel

Nous opérons de la même manière qu'en a)-.

Les sels en excès

Par le mot "excès" nous entendons une quantité de sel égale à 5 fois celle qui était présente dans la composition de l'eau de mer choisie au départ. Cela veut dire que pour 1 litre d'eau de mer, nous avons utilisé respectivement :



Photographie n° 4

. pour l'essai à excès de sulfates : 10 g de SO_4Mg + 6 g de SO_4Ca

. pour l'essai à excès de carbonates : 0, 5 g de CO_3Ca + 0, 5 de CO_3Mg*

. pour l'essai à excès de fluorure : 1 g de F_2Ca*

. pour l'essai à excès de chlorure : 15 g de Cl_2Mg

Remarques à propos des conditions d'analyse

a) - Avant l'analyse

Afin d'éviter l'hydratation préjudiciable à l'analyse diffractométrique , les sels ont tous séjourné dans une étuve à 60°C ainsi que tous les ustensiles (pilon, mortier, plaquette servant à disposer le sel pour l'analyse).

Les quantités de sels utilisés pour l'analyse sont semblables au milligramme près.

b) - Pendant l'analyse

Au cours de l'analyse, les conditions hygrométriques, celles de P et T varient : c'est pour cela que nous obtenons des déplacements de raies sur les diagrammes de diffraction.

- Le chlorure de magnésium

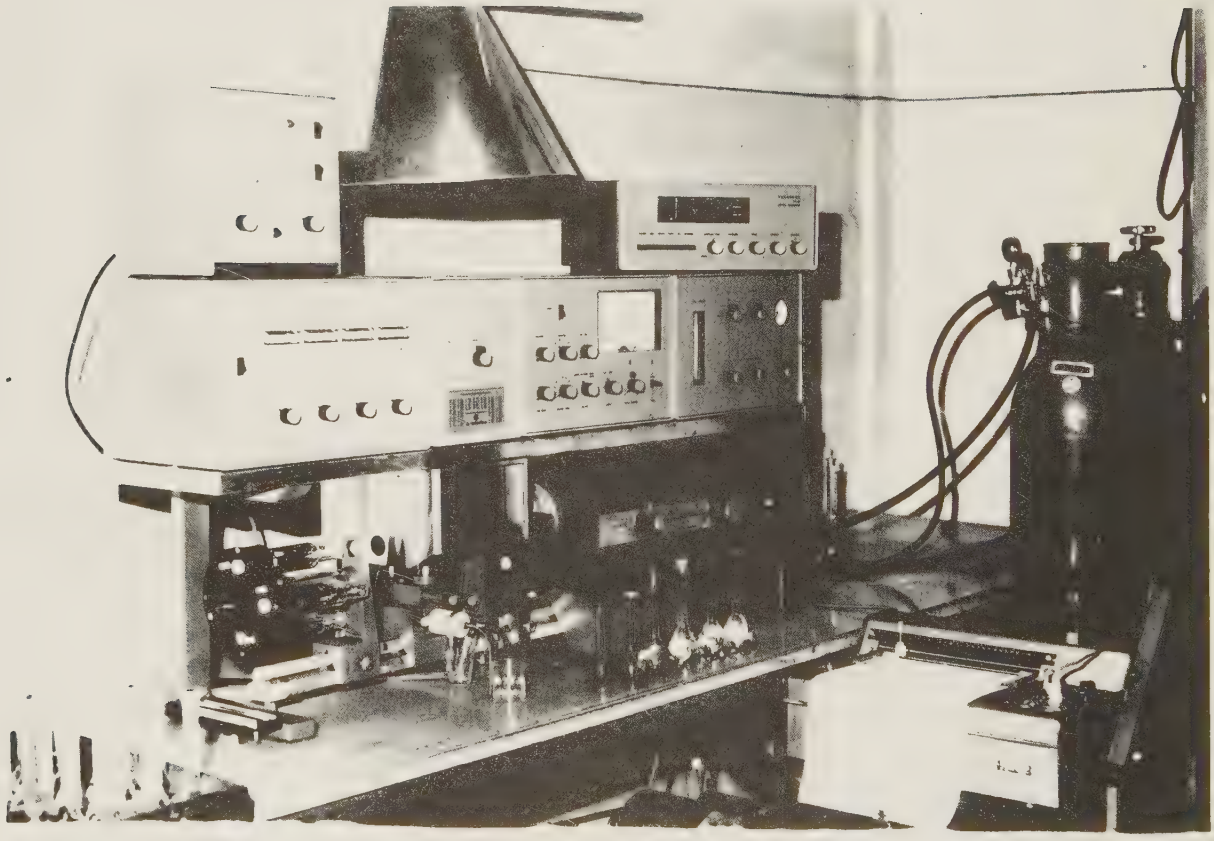
L'essai avec excès de chlorure n'a pas été fructueux (le Cl_2Mg est beaucoup trop hydraté pour qu'il puisse diffracter). Afin d'obtenir des données sur ce sel, nous avons tenté un autre essai :

Dans un cristalloir contenant de l'eau de mer (dans les mêmes proportions que celles indiquées auparavant) nous avons introduit un gros excès de Cl_2Mg, au cours de l'évaporation de la solution. Puis nous avons laissé évaporer totalement la solution jusqu'à ce qu'il y ait cristallisation de sels. Les cristaux prélevés ont été analysés aux rayons X. Au cours du 3e chapitre nous exposerons les différents résultats obtenus.

* Les excès de CO_3Mg et de F_2Ca sont supérieurs à l'excès des autres sels.

CHAPITRE III

EXPOSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX



Photographie n° 5

- RESULTATS DES DOSAGES DE Si, Na, K, Al, Ca, Fe et Mg DANS LES SOLUTIONS PAR ABSORPTION ATOMIQUE (cf. tableau X)

Principe de la méthode

Un atome à l'état fondamental est susceptible d'absorber l'énergie d'un rayonnement incident de fréquence égale à celle qu'il émettrait par désexcitation spontanée s'il avait été porté à un état excité. L'intérêt de la méthode d'absorption atomique est d'obtenir un milieu absorbant contenant des atomes à l'état fondamental (cf. fig. 17). Ce milieu est obtenu à l'aide d'une flamme alimentée en aérosol produit à partir de la solution à analyser.

Le schéma général de l'appareil Varian Techtron est donné par la fig. 17bis.

Le système gazeux utilisé est le mélange air-acétylène (2 100°C) pour les dosages de Na, K et Fe ; le mélange N_2O (hémioxyde d'azote) acétylène (2 800°C) est employé pour les dosages de Si, Al, Ca et Mg.

Les rapports carburant - comburant ont été adaptés à chacun des dosages ; ainsi ceux de Si et Al demandent une flamme très réductrice provoquée par un excès de carburant (donc de réducteur) dans les produits de combustion, tandis que les dosages de Ca, Fe et Mg nécessitent une flamme stoechiométrique (neutre), et, dans ce cas la combinaison carburant - comburant est totale.

Pour le dosage des alcalins (Na, K) dont les atomes sont faciles à exciter la technique d'émission (cf. fig. 17) est plus intéressante à employer que celle d'absorption atomique. Dans ces conditions un signal est observé dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'atomes présents à l'état excité dans la flamme. Cette technique supprime l'émetteur monochromatique et on mesure l'intensité lumineuse émise par la flamme elle-même.

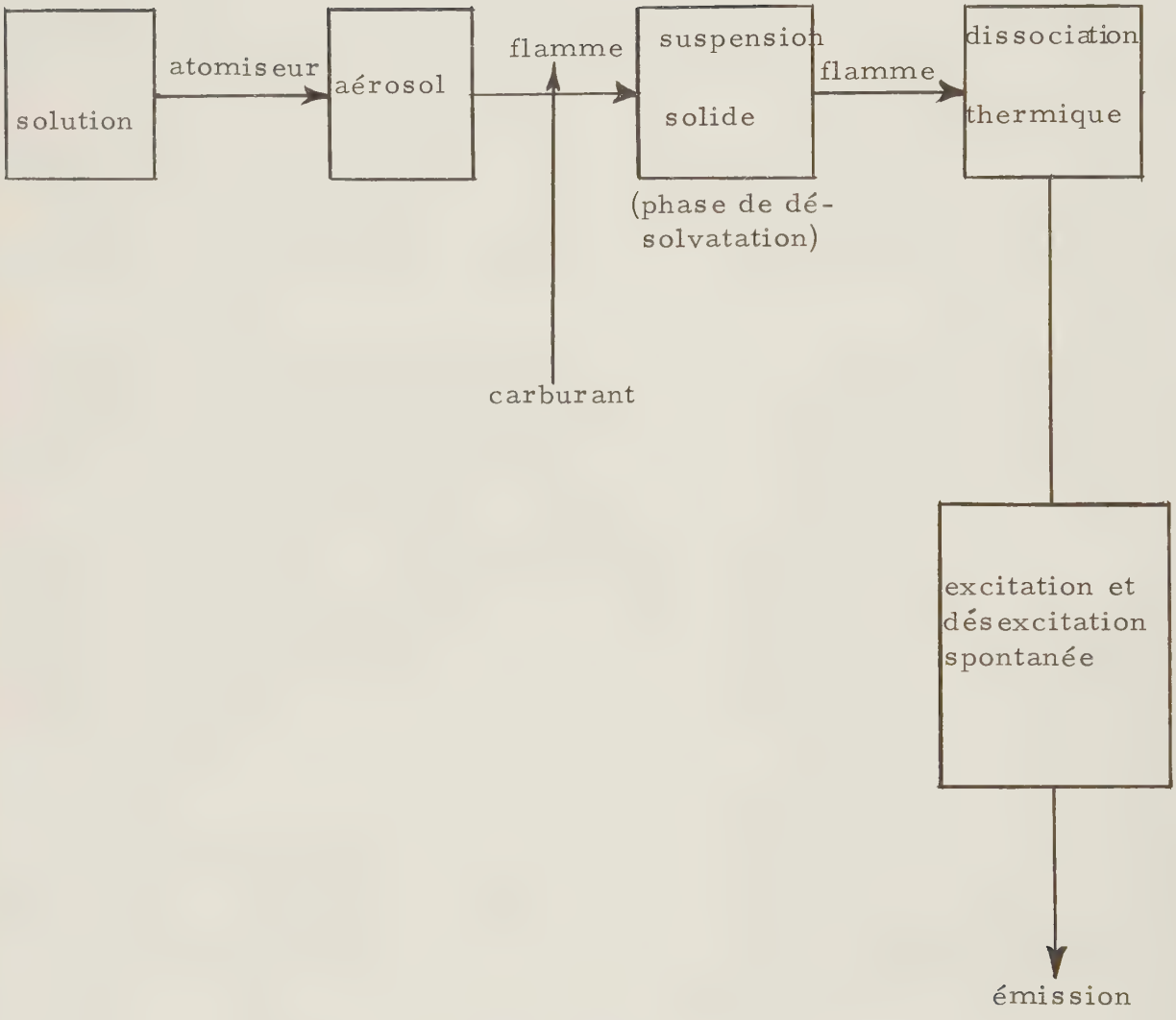
Les diagrammes

Nous allons voir comment se détermine la concentration d'un élément dans une solution. Les diagrammes fournissent l'absorbance en fonction d'une concentration donnée d'un élément. L'absorbance est la quantité $\log \frac{I_o}{I}$ où I = intensité émergente du faisceau lumineux et I_o = intensité incidente du faisceau lumineux.

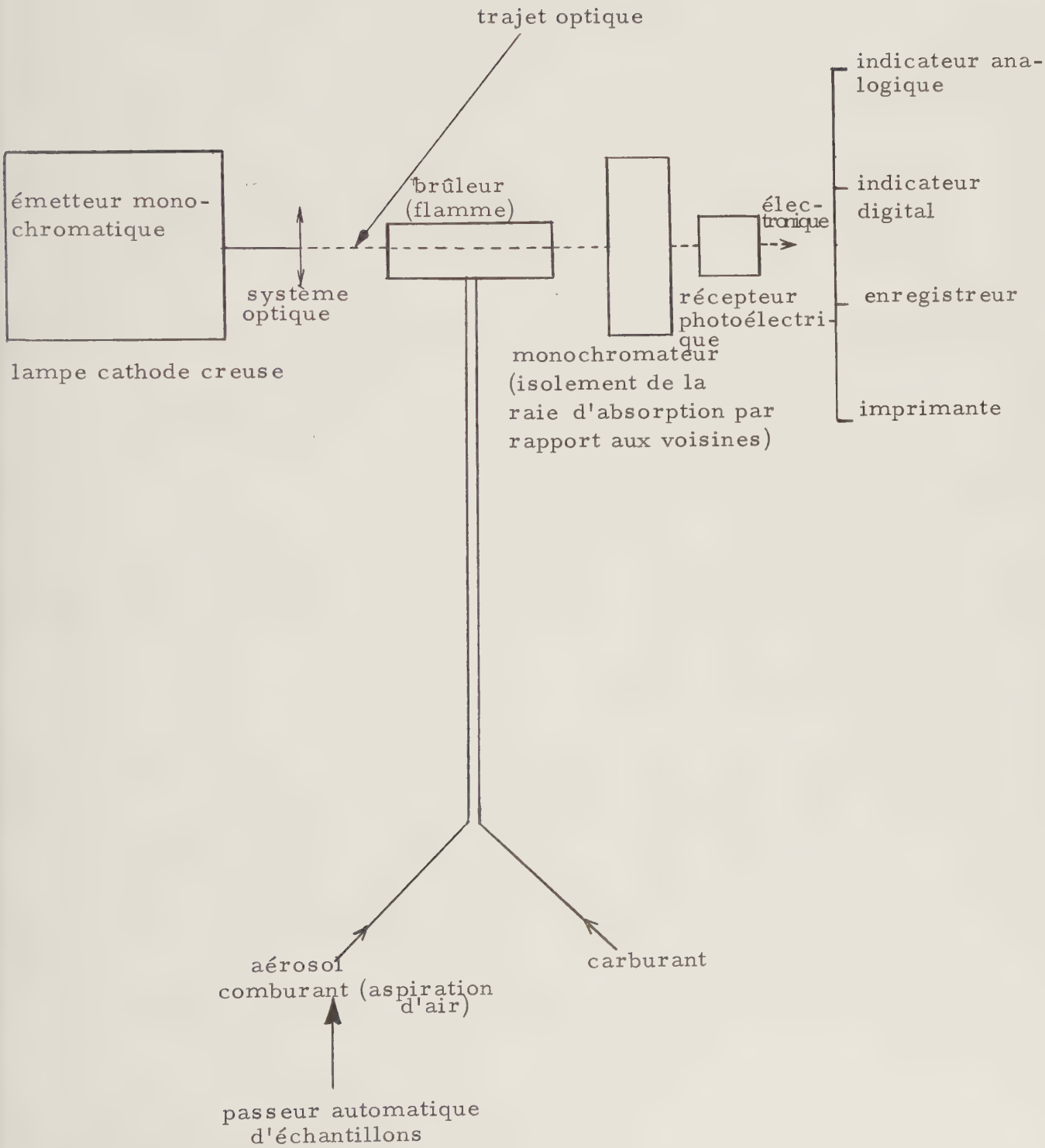
Comme exemple de dosage, prenons celui de l'aluminium dans une solution. Avant de doser un élément il est nécessaire d'établir une courbe étalon représentant $C = f(\log \frac{I_o}{I})$. C étant la concentration (en mg/l c'est-à-dire en p p m) de

Fig. 17 - Obtention du milieu absorbant (absorption atomique) et émission atomique).

Mode d'obtention de la technique d'émission.



bis
Fig. 17 - Schéma de l'appareil
Varian Techtron



l'élément à doser. Des solutions étalons de concentrations de 5, 10 et 15 mg/l sont introduites dans la flamme et les différentes absorbances correspondantes s'inscrivent sur un diagramme à déroulement automatique (cf. fig. 18). Après avoir construit la courbe étalon (cf. fig. 19) il ne reste plus qu'à passer à la flamme, la solution contenant le sodium à doser.

Le diagramme (cf. fig. 18) donne trois absorbances pour l'aluminium car il s'agit de trois dosages faits à des niveaux différents dans la colonne de liquide. Si nous portons ces absorbances (en ordonnées) sur la courbe étalon, nous trouvons respectivement 0, 8 mg/l, 0, 8 mg/l et 0, 8 mg/l.

La qualité et le résultat des dosages

Tous les résultats sont donnés ici en p p m c'est-à-dire en mg/l.

Les quantités dosées peuvent être infimes (0, 01 mg/l par exemple).

L'incertitude sur les mesures est de 1 %, sauf pour le fer où elle atteint 5 %.

Il n'a pas été possible de différencier Fe_2+ et Fe_3+ en raison des quantités trop faibles de fer dissous que contenaient les liquides.

Nous allons examiner maintenant les dosages à différents niveaux de la colonne de liquide et les problèmes qu'ils impliquent.

Observations à propos des résultats de dosage

La présentation des résultats de dosage (cf. tableau X) des éléments dissous dans les fluides récupérés après chauffage à l'autoclave (en présence de 500 mg de poudre de basalte) puis refroidissement demande certaines explications :

- quelques éléments n'ont pas été dosés à cause du manque de fluide ; ces résultats sont indiqués par la rubrique "néant" ;

- lors d'un essai nécessitant une quantité d'eau importante (36, 90 cm^3 d'eau distillée pour 200°C - 200 b) par rapport au volume de l'autoclave (42 cm^3) nous aurons trois tubes de liquide à doser puisque le volume de chaque tube est de 13 cm^3. Les 36, 90 cm^3 de solution récupérée sont répartis dans trois tubes "nalgène" qui contiendront respectivement 13 cm^3, 13 cm^3 et 10, 9 cm^3. Cela explique pourquoi dans le tableau des résultats nous avons parfois trois concentrations (pour un même couple P_{H_2O} - T) d'un élément contenu dans le liquide.

Fig. 18 - Diagramme utilisé pour le dosage de l'aluminium dans une solution.

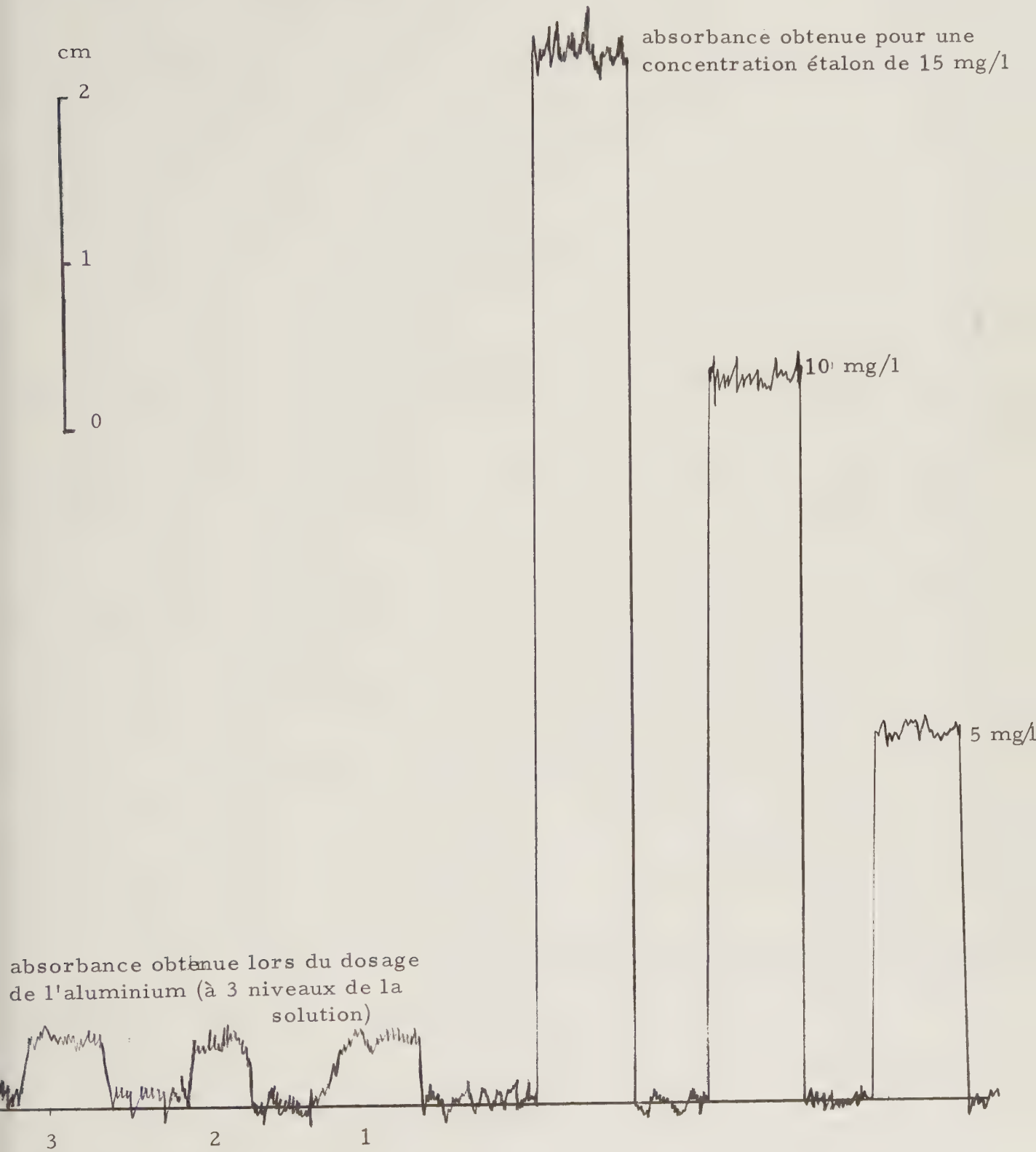


Fig. 19 - Courbe étalon dressée pour l'aluminium.

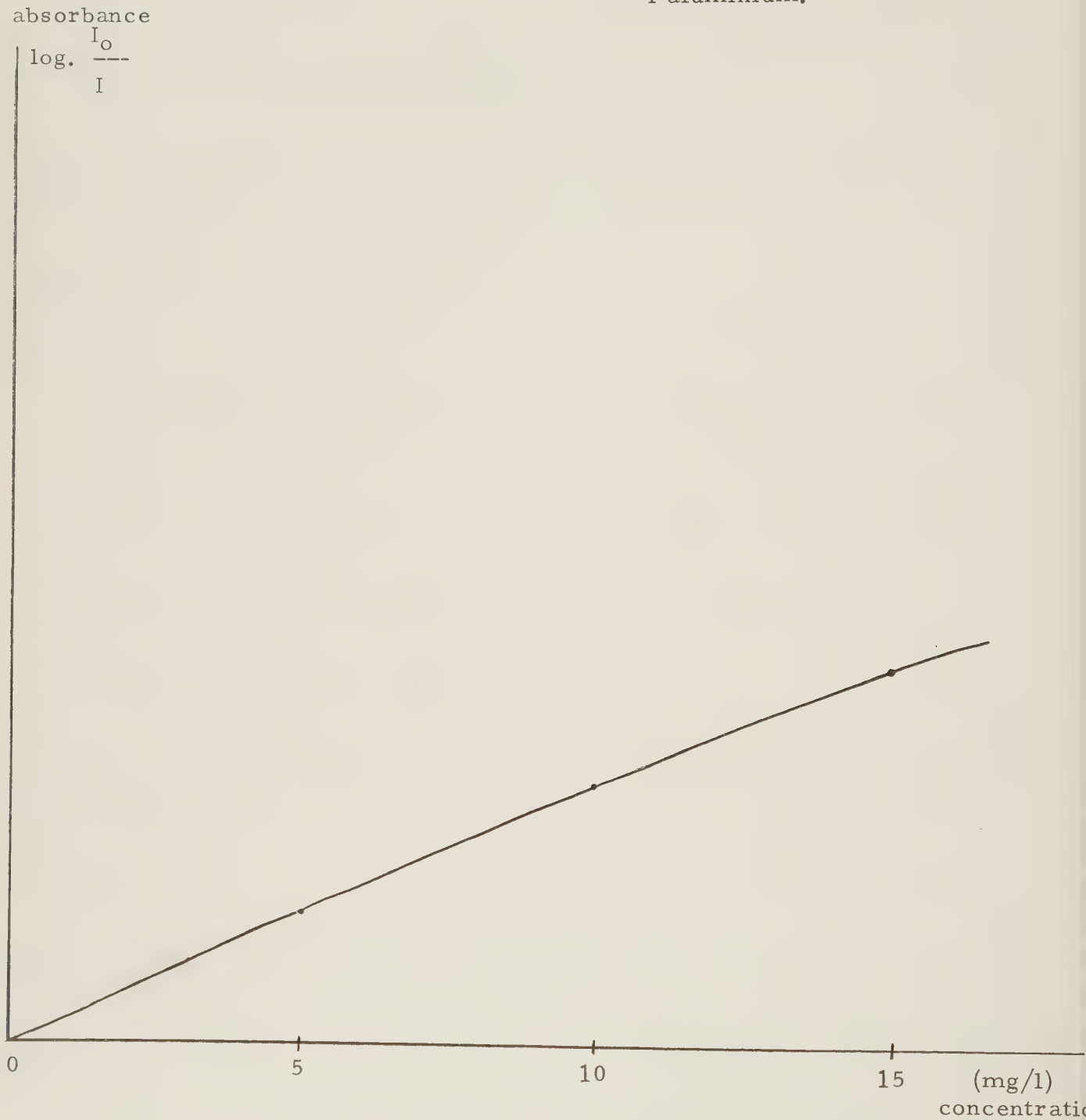


Tableau X

Concentrations en p p m (ou mg/l)

des éléments dosés dans les fluides

T°C	P bar	Si	Na	K	Al	Ca	Fe	Mg
						5,30		0,45
23	1	2	1,6	0,8	0,1	5,05	0,1	0,54
						10,05		0,78
			2,0	0,8		1,85	0,18	0,50
60	100	2	2,0	0,8	0,8	1,80	0,18	0,50
			2,2	0,9		1,95	0,24	0,56
			7,6	2,5		2,8	0,53	0,78
100	100	5	6,8	2,4	3,0	2,8	0,63	0,87
			9,0	2,6		3,0	0,70	1,30
		45	28,0	5,0	4,0	2,0	0,60	0,40
200	200	48	27,8	4,9	4,0	2,0	0,50	0,38
		48	néant	5,1	4,1	2,1	néant	0,50
			76,0	11,7	9,0	0,21	0,32	0,33
240	110	125	néant	11,8	9,1	0,20	0,20	0,35
			néant	11,8	9,1	0,20	0,25	0,37
			64,0		11,5	0,40	0,28	0,21
265	440	135	65,0	15	11,5	0,40	0,25	0,20
			60,0		11,0	0,52	0,35	0,43
		143	50,4	17,3	9,5	0,11	0,12	0,12
300	300	145	46,4	17,3	9,5	0,12	0,10	0,13
		145	néant	20,5	9,8	néant	0,15	0,15
			46,6	10,5	9,4	0,25	0,10	0,22
400	400	220	47,6	10,3	9,3	0,20	0,34	0,20
400	600	192	55,2	13,4	46	0,27	0,68	0,46
		196	60,0	14,2	50	0,40	1,55	0,96
500	500	147	52	17	4,50	0,50	0,09	1,08
			Essais à pressions estimées					
500	275	128	néant	néant	13,2	1,16	0,60	1,50 agité 1,40
500	350	90	46	11	11,2	1,64	néant	néant
500	450	74	35,75	9	7,4	0,92	0,4	0,74

Nous allons voir comment, d'après la méthode utilisée, au Laboratoire de Géologie de Grenoble, par C. E. EHRSTRÖM*, se répartit le liquide d'un récipient (autoclave) lorsqu'il est versé dans différents tubes ("nalgène") de même volume. Ceci pose le problème du niveau des dosages dans la colonne de liquide de l'autoclave. Pouvons-nous retrouver approximativement à quel niveau de la colonne de liquide de l'autoclave a été fait le dosage, une fois que le liquide a été distribué dans plusieurs tubes ?

Prenons l'exemple de l'essai à 200°C - 200 b. Nous avons vu que dans ce cas le liquide était réparti en trois tubes "nalgène" (13 cm^3, 13 cm^3 et 10, 9 cm^3); ces trois tubes étant destinés à la méthode d'analyse par absorption atomique qui demande un pompage constant du liquide (aspiration de quatre millilitres par minute).

Méthode proposée par C. E. EHRSTROM

1°) Nous divisons le volume de l'autoclave en 3 parties a, b, c, qui représentent le contenu de trois tubes "nalgène". Si nous versons un volume a de l'autoclave dans le premier tube "nalgène" (cf. fig. 20), la surface du liquide (représenté par des hachures sur le schéma) va pivoter autour du point fixe 0 appartenant à la surface du liquide et à l'axe de l'autoclave. Ensuite, nous répartissons ce volume de 13 cm^3 (hachuré) en un nouveau volume de 13 cm^3 (figuré en pointillé sur le schéma) qui est en fait le volume contenu par le tube a . Nous cherchons le centre de gravité du triangle A B C (Ga) et, le point Ga représente géométriquement le lieu où nous devons avoir une concentration moyenne des éléments dosés pour le volume a, c'est-à-dire de la concentration trouvée dans le tube a par l'absorption atomique. Ceci est d'autant plus vrai que le liquide dosé dans le tube a est homogénéisé à cause du transport et en conséquence des turbulences dues au pompage.

2°) Par la suite, nous répartissons les volumes restant b et c de la même manière afin d'obtenir les centres de gravité Gb et Gc.

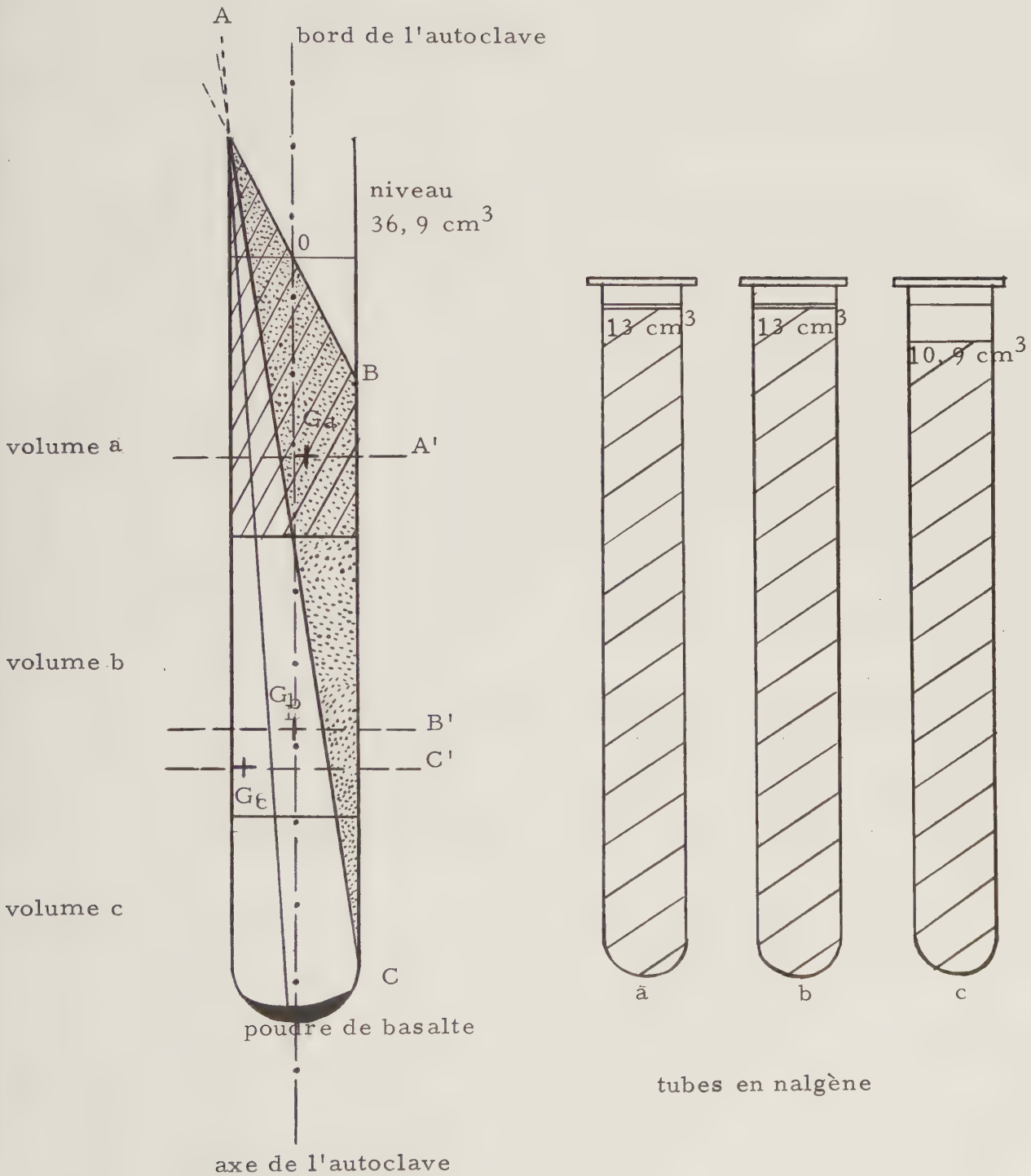
Ainsi, nous trouvons trois points Ga, Gb, Gc qui géométriquement sont les points où règne une concentration moyenne des éléments et qui correspond à la concentration des éléments dosés dans les tubes a, b et c.

Nous pouvons dire que lorsque nous versons le volume a de l'autoclave dans un tube "nalgène", nous avons surtout affaire à la partie supérieure du liquide (Ga se trouve dans la partie supérieure de la colonne) tandis que le liquide du fond de la colonne est peu abondant.

---

* Il s'agit d'une communication verbale de l'auteur.

Fig. 20 - Coupe dans la colonne de liquide de l'autoclave et dans les tubes "nalgène".



Inversement pour les volumes b et c, nous aurons beaucoup plus de liquide du fond et moins de liquide de surface.

Les résultats du troisième dosage (effectué en Gc) demeurent toujours supérieurs à ceux des deux premiers dans le cas où le liquide est dosé à trois niveaux de la colonne. Nous pensons que cela vient du fait que dans le troisième tube se trouvent des suspensions solides. Ces suspensions solides sont absorbées et passent dans la flamme lors du dosage. Nous considérons que les résultats des troisièmes dosages sont à éliminer dans les cas où nous ne parlerons que de mise en solution des éléments dans l'eau de l'autoclave.

Ces considérations nous permettent de parler de concentration moyenne des éléments dissous dans un liquide homogénéisé. Les résultats des deux dosages sur les prélèvements opérés à une distance D (D = 4 à 5 cm) par rapport à la poudre de basalte du fond de l'autoclave sont très voisins : aussi avons-nous fait leur moyenne afin de dresser le tableau XI.

Pour les essais à 400°C - 400 b et à 400°C - 600 b, nous n'avons retenu comme valable qu'un dosage sur les deux effectués à deux niveaux différents. L'essai à 500°C - 500 b n'a fourni qu'un dosage mais nous avons calculé qu'il avait été effectué à une distance D = 4 à 5 cm.

Il était nécessaire d'éclaircir le point délicat afin de dire que l'analyse des éléments dissous dans l'eau après répartition de la solution en trois volumes (par exemple) correspondait bien à un dosage à trois niveaux différents de la colonne de liquide de l'autoclave sans omettre de signaler qu'au troisième niveau (Gc) il y a non seulement les éléments dissous, mais également des suspensions solides.

Si maintenant nous prenons en compte les suspensions solides dans le dosage au niveau du point (Gc) nous pouvons tracer une courbe (cf. fig. 21) représentant la concentration moyenne du magnésium en fonction de la distance D (la distance entre le point de prélèvement et la poudre de basalte). L'essai à 100°C - 100 b montre que la concentration en magnésium augmente lorsque nous nous approchons (dans la colonne de liquide) de la poudre de basalte.

Signalons que les suspensions solides ne posent pas de problème pour les éléments solubles tels que Si, Na, K, Al,mais seulement pour Ca, Fe et Mg.

Les essais à "pression estimée"

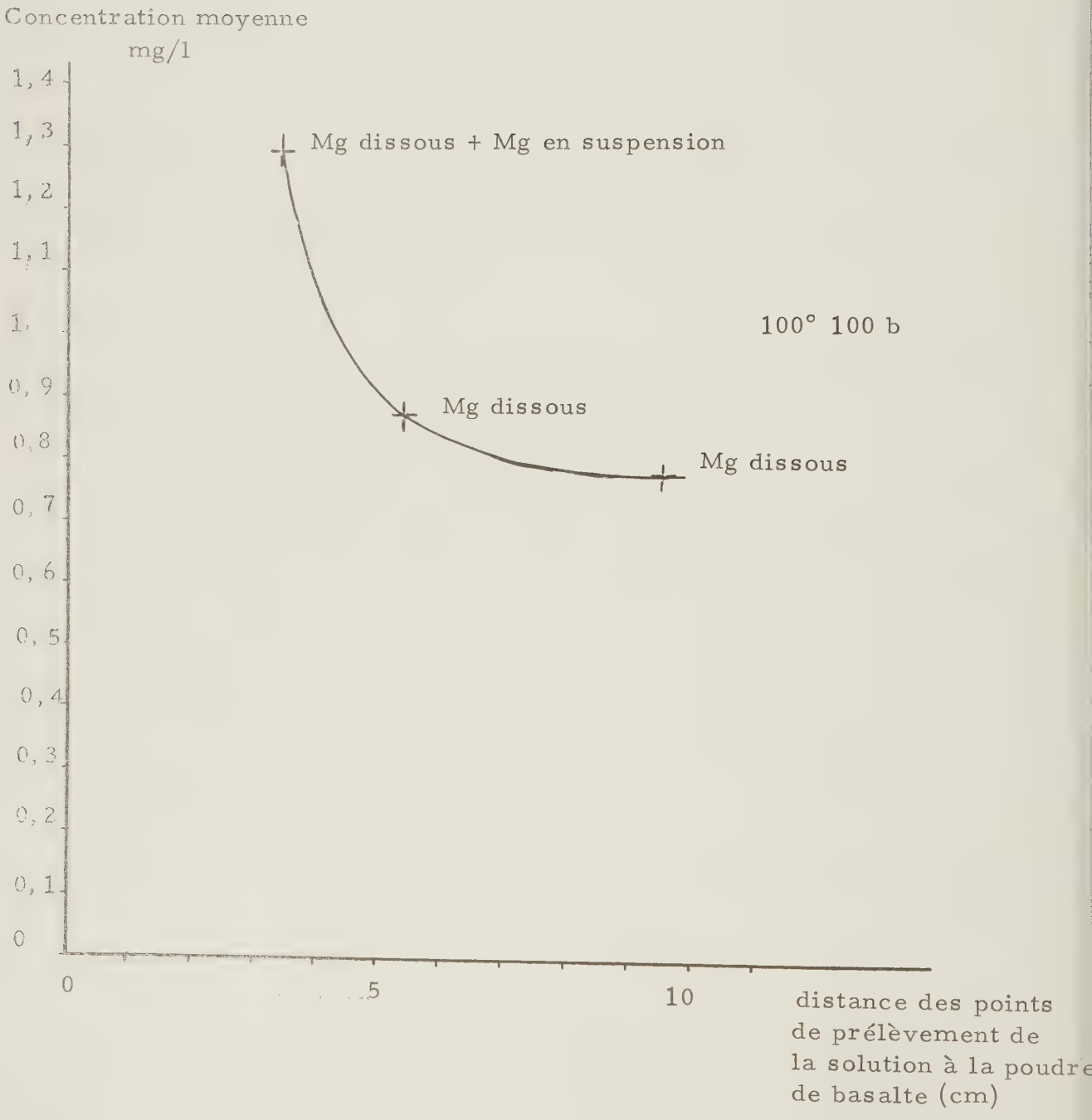
Au terme de certains essais (500° C), la P_{H_2O} ne peut être qu'estimée (P_{H_2O} minimale) car la quantité de solution récupérée est très inférieure à celle qui avait été mise au départ. Les résultats des dosages de ces essais fournissent des valeurs de concentrations inférieures à celles obtenues à 400°C - 600 b et 500° C - 500 b, pour le silicium (cf. tableau X). Nous pensons qu'une

Tableau XI

Concentrations retenues en p p m ou mg/l

Conditions T degrés C	P_{H_2O} bars	Si	Na	K	Al	Ca	Fe	Mg	∑Ca Fe Mg	∑Eléments
23	1	2	1,6	0,8	0,1	5,17	0,1	0,495	5,76	10,26
60	100	2	2	0,8	0,8	1,82	0,18	0,50	2,50	8,1
100	100	5	7,2	2,45	3,0	2,8	0,58	0,825	4,20	21,85
200	200	46,5	27,9	4,95	4,0	2,0	0,55	0,39	2,94	86,3
240	110	125	76,0	11,75	9,05	0,205	0,26	0,34	0,805	222,6
265	440	135	64,5	15	11,5	0,40	0,265	0,205	0,87	226,9
300	300	144	48,4	17,3	9,5	0,115	0,11	0,125	0,35	219,55
400	400	220	46,6	10,5	9,4	0,25	0,10	0,22	0,57	287,55
400	600	192	55,2	13,4	46	0,27	0,68	0,46	1,11	308
500	500	147	52	17	4,50	0,50	0,09	1,08	1,67	222,2

Fig. 21 - Concentration moyenne du Mg dans l'autoclave en fonction de la distance à la poudre de basalte (au fond de l'autoclave).



partie de l'eau à l'état de vapeur s'est échappée et a donc entraîné des éléments dissous lors de l'ouverture de l'autoclave après refroidissement. Même si une partie de l'eau est venue se combiner à la phase solide afin de la modifier (cf. résultats des diagrammes de diffraction aux rayons X pour les essais à 500°C - 350 b et 500°C - 450 b donnés par le tableau XIV) et si une autre fraction a quitté l'autoclave (sous forme de vapeur) cela ne rend pas compte de la faible quantité de solution récupérée.

Une partie de la solution a pu s'échapper à la faveur d'une fuite momentanée due aux déformations de l'autoclave sous l'effet de P_{H_2O} et T lors de la mise en chauffe de l'appareil. Une autre interprétation est possible : une fuite aurait eu lieu alors que l'autoclave était à une température constante. Dans le premier cas, la P_{H_2O} voulue est demeurée constante en un certain temps, puis a diminué.

Nous avons donc estimé la P_{H_2O} minimale qui a régné dans l'autoclave en considérant la quantité de solution restante dans le corps de l'appareil. Cette P_{H_2O} finale est bien minimale car en fait la partie de l'eau imbibant la poudre de basalte n'est pas récupérée.

La P_{H_2O} a été obtenue à l'aide de graphiques par interpolation (cf. fig. 22). Les graphiques ont été construits selon les valeurs de P_{H_2O}, T et ρ ou $\frac{1}{\rho}$ que donnent C.C. KENNEDY (1950), C.W. BURHAM (1970) et al.

Exemple : si la quantité de solution (eau + éléments dissous) restante est de 4 cm^3 pour un essai désiré à 500°C - 500 b, nous cherchons la masse volumique de l'eau : $\rho = \frac{4}{42} \simeq 0,095\ g/cm^3$. La valeur de ρ aurait dû être de $\frac{10,8}{42} \simeq 0,25\ g/cm^3$; après avoir tracé les isobares pour différentes valeurs de T et de ρ, nous trouvons une pression estimée à 275 bars.

Résultats d'un essai à 400°C - 400 b qui a demandé 6 jours de chauffe (cf. tabl. XII)

La colonne de gauche donne les résultats des dosages des éléments de décantation, à deux niveaux de la colonne de liquide.

La colonne de droite montre les dosages de ces mêmes éléments après agitation du liquide et toujours à deux niveaux de la colonne de liquide.

Notons que les dosages opérés après agitation ont été effectués dans la partie basse de la colonne de liquide par rapport aux dosages faits après décantation.

Fig. 22 - Relations P_{H_2O} - T - ρ
(pour les essais à pression estimé

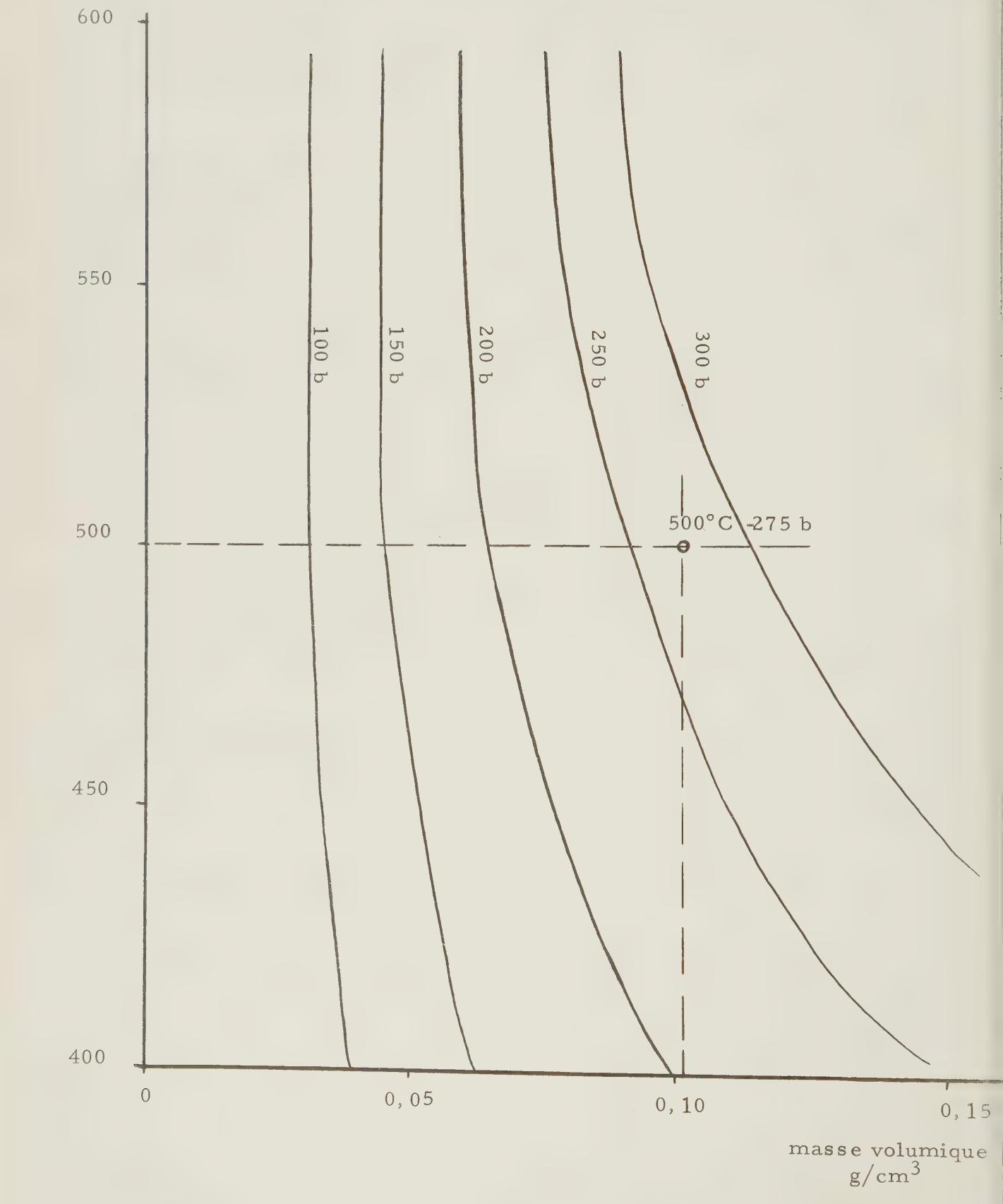


Tableau XII

Essai à 400°C - 400 bars (6 jours de chauffe). Concentrations en p p m ou mg/l

Eléments	Décantation	Agitation
Si	155	155
	160	160
Na	44, 5	néant
	42	néant
K	15, 0	néant
	17, 0	néant
Al	12, 5	néant
	14	néant
Ca	0, 6	5, 0
	1, 4	4, 2
Fe	0, 77	1, 05
	1, 41	4, 30
Mg	1, 45	2, 30
	3, 10	7, 40

II. LA POUDRE DE BASALTE RECUPEREE ET SON ANALYSE AUX RAYONS X

Les poudres récupérées (phases solides) sont pesées une fois que le liquide a été prélevé dans l'autoclave. Les quantités récupérées sont de l'ordre de 90 % de la masse de basalte utilisée. Cette manipulation est délicate pour diverses raisons. En plus de la quantité toujours faible d'éléments passant en solution dans l'eau* (cf. tableau XIII), de la poudre très fine passe sous forme de suspension dans la solution lors du transvasement du contenu de l'autoclave dans les tubes "nalgène". Cette remarque est vérifiée directement dans le cas de dosages faits à trois niveaux successifs de la colonne de liquide ; la concentration des éléments peu solubles (Ca, Fe et Mg) demeure toujours plus importante dans le troisième tube vis-àvis de celle observée dans les deux premiers tubes, comme nous l'avons indiqué auparavant. D'autre part les parois des récipients retiennent de la poudre de basalte.

Les diagrammes de diffraction aux rayons X effectués sur les poudres basaltiques résultant des essais à 300°C - 300 b ; 400°C - 400 b ; 400°C - 600 b ; 500°C - 350 b ; 500°C - 450 b ; 500°C - 500 b, donnent les résultats mentionnés sur le tableau XIV. En raison des faibles quantités dissoutes dans les solutions nous ne pouvons pas toujours observer des changements très nets, cependant ces changements existent. Au cours du 4e chapitre, nous aborderons l'interprétation de ces résultats expérimentaux.

Tableau XIII

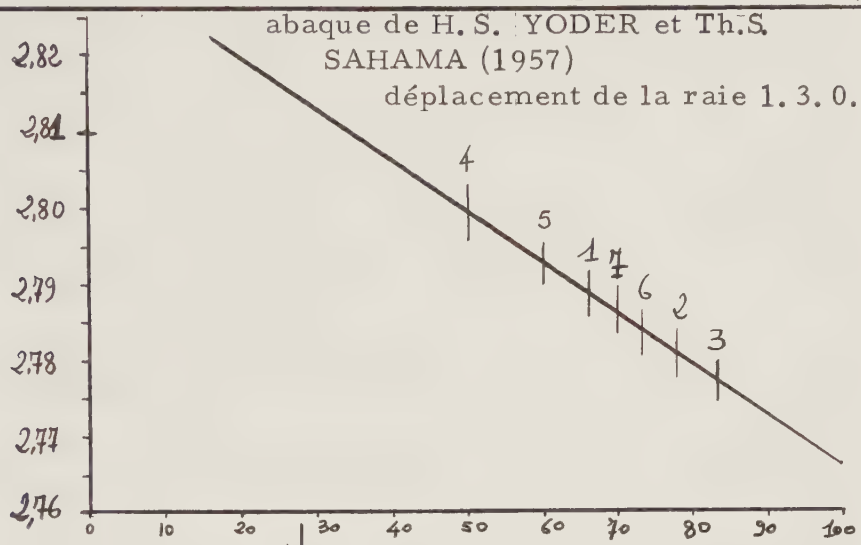
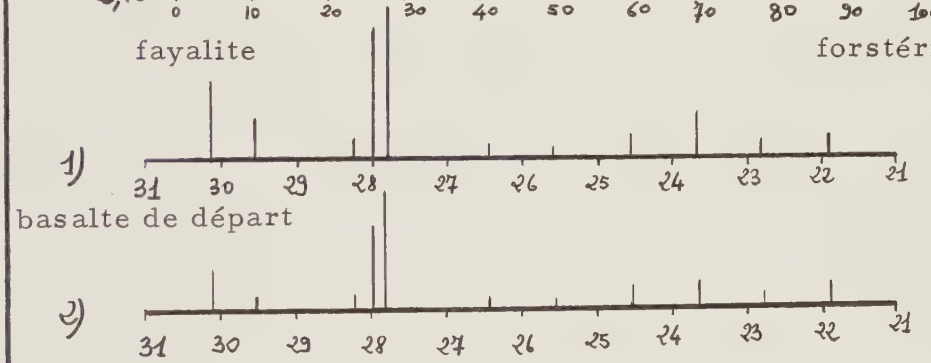
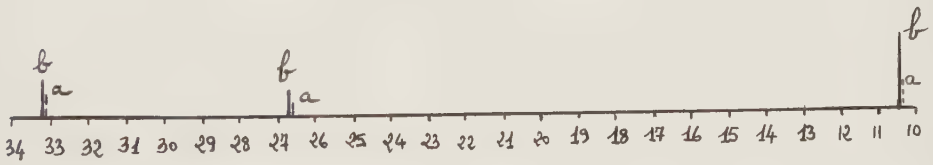
Quantités d'éléments dissous dans les liquides

Conditions T°C	P bars	Quantité dissoute en ~~Mg~~ mg	% dissous
23	1	0,43	$8,6.10^{-4}$
60	100	0,336	$6,7.10^{-4}$
100	100	0,88	$17,7.10^{-4}$
200	200	3,18	$63,6.10^{-4}$
240	110	7,68	$153,6.10^{-4}$
265	440	7,83	$156,6.10^{-4}$
300	300	6,92	$138,4.10^{-4}$
400	400	6,27	$125,4.10^{-4}$
400	600	7,87	$157,5.10^{-4}$
500	500	2,40	48.10^{-4}

* Seulement de 0,067 % à 1,57 % de la masse initiale.

Tableau XIV

Principaux résultats donnés par les diffractogrammes obtenus à partir des poudres de basalte (N. B. - avec monochromateur, 40 kV, 20 ma)

Minéraux	Analyse des diffractogrammes (poudre de basalte)
olivine 1) basalte de départ 2) 300°C-300 b 3) 400°C-400 b 4) 400°C-600 b 5) 500°C-350 b 6) 500°C-450 b 7) 500°C-500 b	abaque de H. S. YODER et Th. S. SAHAMA (1957) déplacement de la raie 1. 3. 0. 
plagioclases	 poudre portée à 400°C-400 b 21 < 2θ < 31
amphibole	 a = 500°C - 450 b) b = 500°C - 500 b) raies à 8,45, 3,10 et 2,70. 10 < 2θ < 34

III. PRESENTATION DES RESULTATS DES ESSAIS SUR LA PRECIPITATION DE CERTAINS SELS DANS L'EAU DE MER (cf. tableau XV)

Il s'agit d'une étude semi-quantitative au cours de laquelle nous avons opéré essentiellement par comparaison des diffractogrammes obtenus, ceci étant possible du fait que les pouvoirs de diffraction des divers sels sont sensiblement les mêmes.

1°) Considérations à propos des conditions expérimentales.

- Les quantités de sels utilisées pour l'analyse sont semblables (au mg près)

- La pression, la température et l'hygrométrie régnant dans la salle ont pu varier au cours des analyses qui demandent plusieurs jours de travail.

- Les différentes concentrations des sels dans l'eau de mer normale et dans l'eau de mer additionnée de sel en excès sont indiquées dans le tableau XV).

2°) Observations au sujet des diffractogrammes obtenus.

- L'importante raie du $SO_4Ca\ 2\ H_2O$ (7, 56 Å) se déplace de 15/100e de degré dans le cas de diffractogrammes obtenus sur des produits de précipitation de $SO_4Ca\ 2\ H_2O$, dans une eau de mer normale prélevés à 3 semaines d'intervalle. Nous avons un déplacement des plans réticulaires. Cette remarque prouve que le $SO_4\ Ca\ 2\ H_2O$ précipitant à partir d'une eau de mer évolue au cours du temps.

- Dans le diffractogramme correspondant à la précipitation de $SO_4\ Ca\ 2\ H_2O$ en excès dans l'eau de mer et prélevé au bout d'une semaine, les pics de Cl Na sont élargis et dissymétriques ; ainsi les propriétés cristallographiques du Cl Na changent au cours du temps lors de la précipitation dans l'eau de mer.

- Les sulfates irradiés (rayons X) se colorent en jaune, puis redeviennent blancs à l'air. Cette remarque suggère que certains sels peuvent évoluer au cours de l'analyse.

- La détermination de faibles quantités de CO_3Ca est rendue difficile car les pics du Cl Na et du CO_3Ca sont souvent confondus.

- Le $Cl_2\ Mg\ 6\ H_2O$ est difficile à déshydrater ; son eau de constitution l'empêche de diffracter. Un diagramme de référence de $Cl_2\ Mg\ 6\ H_2O$ prouve qu'aucun pic de ce sel n'est visible dans les diffractogrammes correspondant à la précipitation de $Cl_2Mg\ 6\ H_2O$ en excès dans l'eau de mer.

- Certains sels tels que le $SO_4\ Mg$ doivent former des complexes avec d'autres sels car il n'est pas toujours possible de l'identifier.

- Au bas du tableau XV, nous avons mentionné les résultats d'un essai effectué avec un excès de Cl_2 Mg - 6 H_2O en laissant évaporer complètement l'eau de mer dans un cristallisoir.

Tableau XV

Résultats avec eau de mer et sels en excès

	sels les plus abondants dans l'eau de mer		sels précipités avant 3 jours	sels précipités au-delà de 3 jours
eau de mer normale	Cl Na	25, 6 g/l	Cl Na	
	SO_4Mg7H_2O	1, 95	SO_4Ca2H_2O	
	SO_4Ca2H_2O	1, 26	ClK	
	ClK	0, 66	$6H_2O$ SO_4Mg7H_2O	
eau de mer avec excès de CO_3Ca	Cl Na	25, 6 g/l	Cl Na	Cl Na
	SO_4Mg7H_2O	1, 95	CO_3Ca	SO_4Ca2H_2O
	SO_4Ca2H_2O	1, 26	SO_4Ca2H_2O	CO_3Ca
	ClK	0, 66	SO_4Mg6H_2O	
	CO_3Ca	0, 5		
eau de mer avec excès de F_2Ca	Cl Na	25, 6 g/l	Cl Na	ClNa
	SO_4Mg7H_2O	1, 95	F_2Ca	SO_4Ca2H_2O
	SO_4Ca2H_2O	1, 26	SO_4Ca2H_2O	F_2Ca
	F_2Ca	1		
eau de mer avec excès de SO_4Ca2H_2O et SO_4Mg7H_2O	Cl Na	25, 6 g/l	Cl Na	
	SO_4Mg7H_2O	10	SO_4Ca2H_2O	idem
	SO_4Ca2H_2O	6, 3	SO_4Mg6H_2O	
essai avec excès de Cl_2Mg-$6H_2O$ avec évaporation complète de la solution dans un cristallisoir	Cl Na			Cl Na
	Cl_2Mg6H_2O			Cl_2Mg6H_2O
	SO_4Mg7H_2O			SO_4Ca2H_2O et SO_4Ca
	SO_4Ca2H_2O			

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. LA REPARTITION DES SEPT ELEMENTS DANS LES LIQUIDES

Remarques sur les quantités dissoutes dans l'eau et la vapeur d'eau

Nous savons que la concentration des éléments dissous doit augmenter dans les fluides (eau) au fur et à mesure que croissent P_{H_2O} et T ; ceci est dû au fait que la quantité d'eau introduite dans l'autoclave est d'autant plus faible que nous désirons une pression de vapeur d'eau et une température plus élevées. La figure 23 représente la variation R = f (T) où R représente le rapport de la quantité de basalte à la quantité d'eau introduite dans l'autoclave, en fonction de la température T. Mais ce problème est en relation étroite avec la pression de vapeur d'eau et la température qui, à elles seules, jouent un rôle très important dans l'augmentation des concentrations des éléments.

Si nous traçons le graphique (cf. fig. 24) de la somme des quantités d'éléments dissous en fonction de la masse volumique de l'eau (ρ en g/cm^3) nous obtenons un palier de concentration à partir d'une certaine masse volumique ($\rho \geq 0,6\ g/cm^3$) c'est-à-dire à partir d'un certain couple P_{H_2O} - T puisque ρ = f (TP). Cette courbe C = f (ρ), (où C représente la somme des concentrations des éléments dissous, et où ρ est la masse volumique de l'eau), montre que la concentration augmente, lorsque la masse volumique diminue, c'est-à-dire quand P_{H_2O} et T augmentent, jusqu'à un palier de concentration.

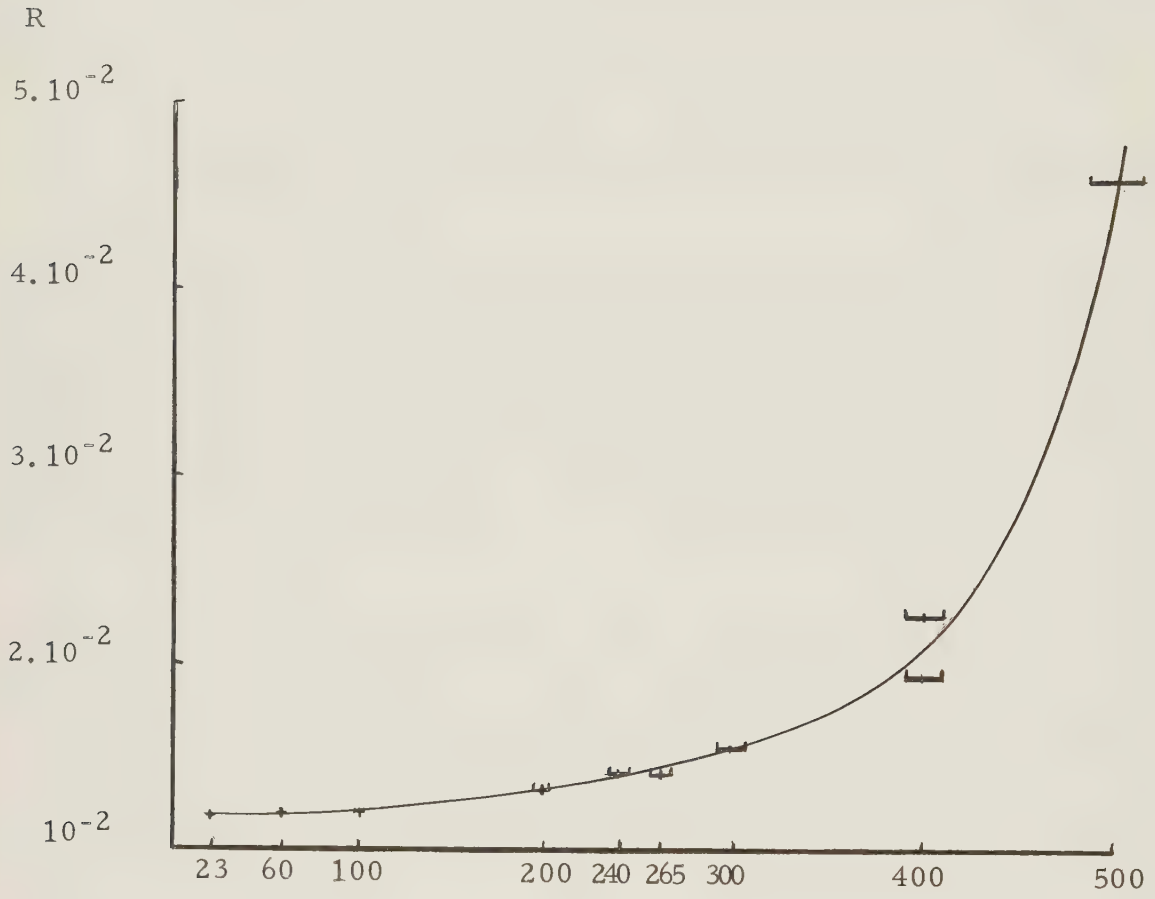
Normalement à P_{H_2O} constante, ρ diminue lorsque T augmente ; à T constante, ρ augmente, quand P_{H_2O} augmente. Comme dans nos essais ρ diminue lorsque P_{H_2O} et T augmentent nous pouvons dire que la température a un rôle prépondérant vis-à-vis de celui de la pression de vapeur d'eau.

Comme nous le verrons (p. 90) les variations des logarithmes des concentrations de Si, Na, K et Al en fonction de la température nous permettront d'observer un palier de concentration pour chaque élément. Les éléments Ca, Fe et Mg, peu solubles, ne montreront pas un tel palier en raison des variations plus complexes de leurs concentrations en fonction de la température.

Rappelons que les courbes traduisant la variation de la concentration des différents éléments en fonction de la température ne se rapportent qu'aux conditions expérimentales spécifiques à ce travail et dont les détails sont indiqués dans les chapitres antérieurs.

Au cours de ce travail nous nous intéresserons essentiellement aux quantités dissoutes des éléments les uns par rapport aux autres et au comportement des

Fig. 23 - Courbe R = f (T)



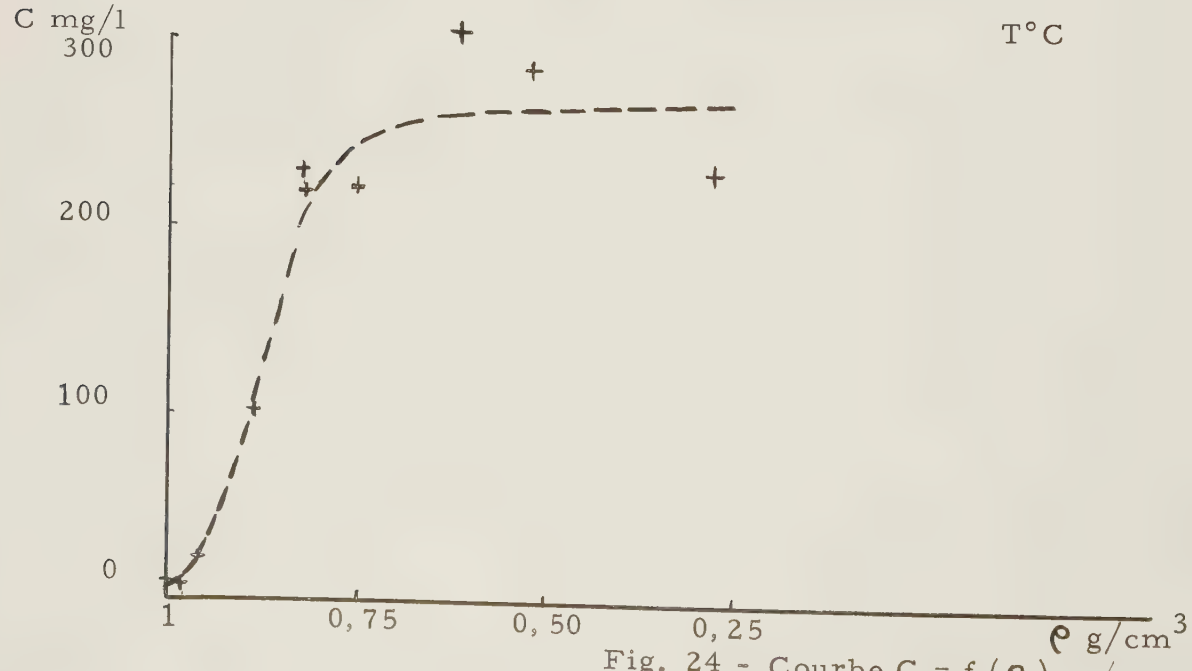


Fig. 24 - Courbe C = f (ρ)

éléments les uns vis-à-vis des autres (ordre de solubilité des éléments, groupes de même ordre de solubilité des éléments).

Observations à partir du diagramme concentration - température

Si nous examinons les diagrammes tels que ceux des fig. 25 et 26 où sont données les concentrations des éléments en fonction de la température (et où est indiquée la pression de vapeur d'eau, pour chaque essai), nous constatons que, de 20°C à 60°C, le calcium joue un rôle non négligeable puisque sa chute de concentration entraîne celle de la somme des sept éléments : $\sum$ Si, Na, K, Al, Ca, Fe, Mg. Ensuite, de 60°C à 500°C, c'est surtout le silicium qui commande la concentration de $\sum$ Si, Na, K, Al, Ca, Fe, Mg. Le sodium joue un rôle également important puisque sa baisse de concentration de 240°C jusqu'à 300°C se fait sentir sur celle de la somme des sept éléments.

N.B. - Sur la figure 26, nous pouvons dès à présent voir les faibles concentrations des éléments Ca, Fe et Mg dans les liquides (eau).

Ordres de solubilités de Si, Na, K et Al

De 60°C à 100°C le sodium est plus soluble que le silicium, mais à des températures supérieures le silicium demeure toujours en tête ; c'est toujours le plus soluble dans tous les essais. Le silicium est suivi du sodium, puis du potassium, enfin de l'aluminium.

L'effet de l'augmentation de la température (60°C - 100°C - 240°C) à pression constante (100 b - 110 b) entraîne l'augmentation de la somme des concentrations des sept éléments (cf. Si, Na, K, Al).

L'essai 400°C - 400 b - 6 jours de chauffe présente le même ordre de solubilité : Si, Na, K, Al ainsi que les essais à 500°C et à pression de vapeur d'eau estimée, mais ici les quantités sont moindres.

Pour Na et Al l'effet de l'augmentation de la pression de vapeur d'eau (400 b - 600 b) à température constante (400°C) provoque l'accroissement de la somme de la concentration des éléments dissous.

Fig. 25 - Diagramme de la concentration des éléments en fonction de la température (la P_{H_2O} est indiquée ci-dessous ---------

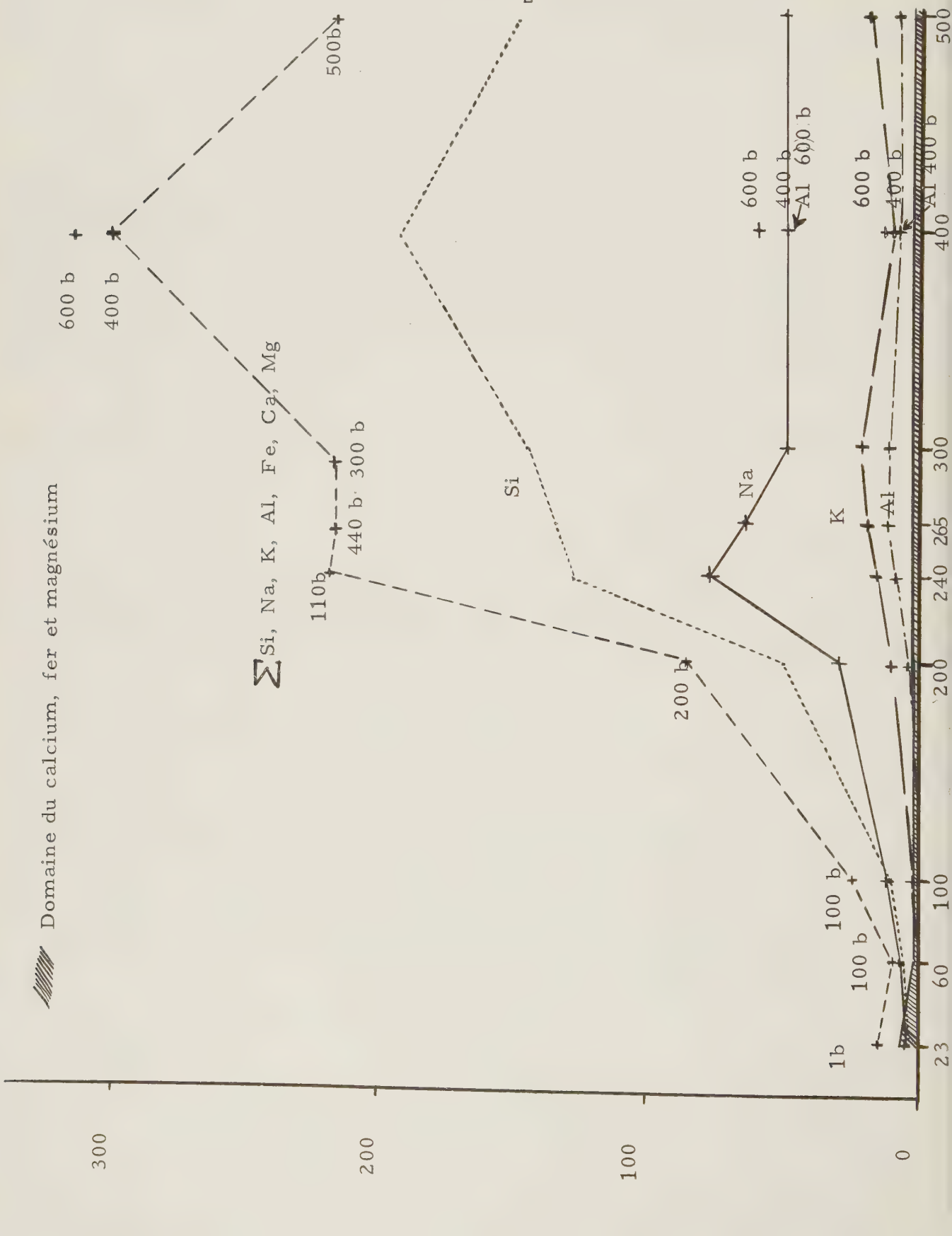


Fig. 26 - Concentration des éléments Ca, Fe, et Mg en fonction de la température

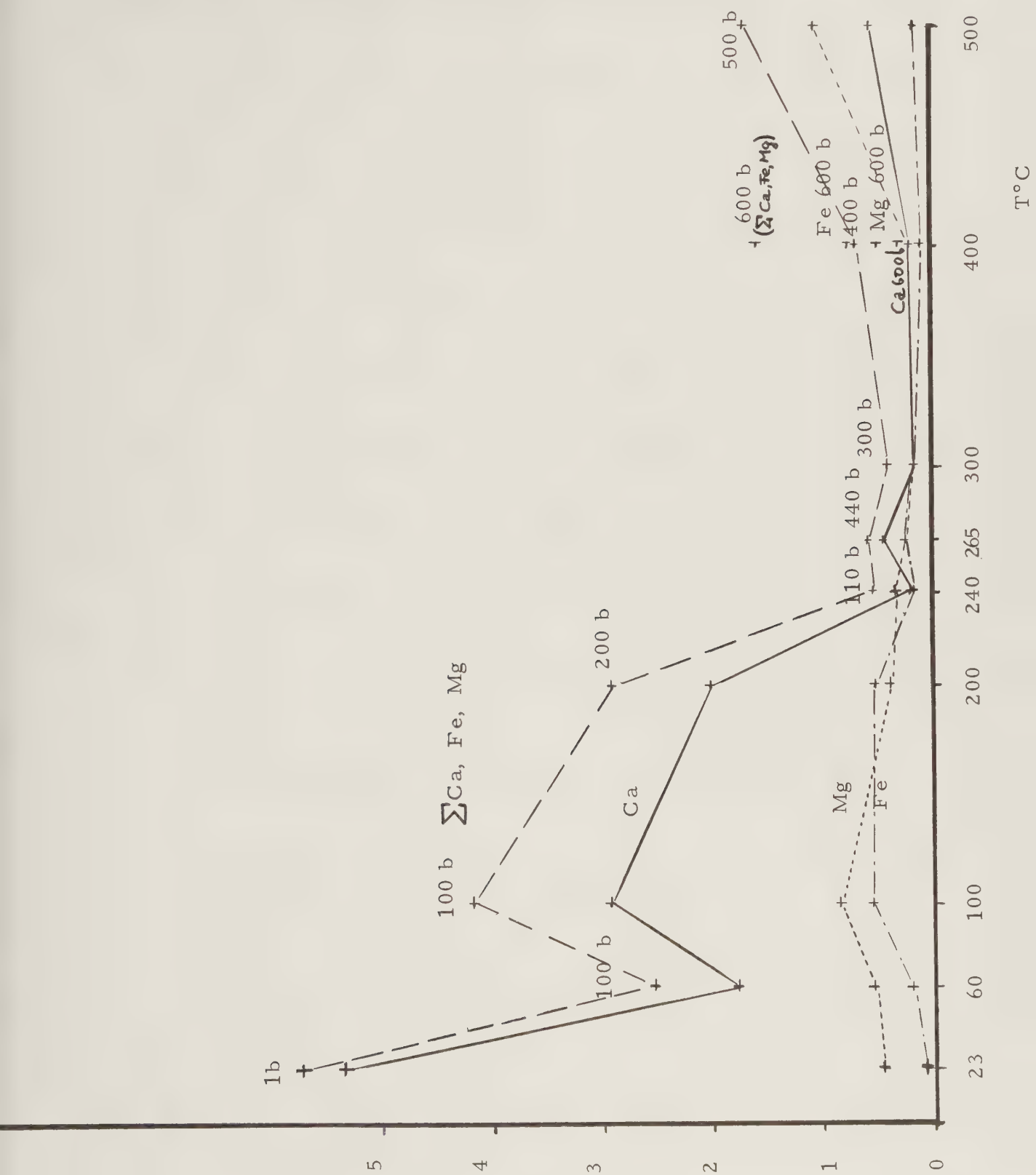


Fig. 27 - Ordre de solubilité des 7 éléments

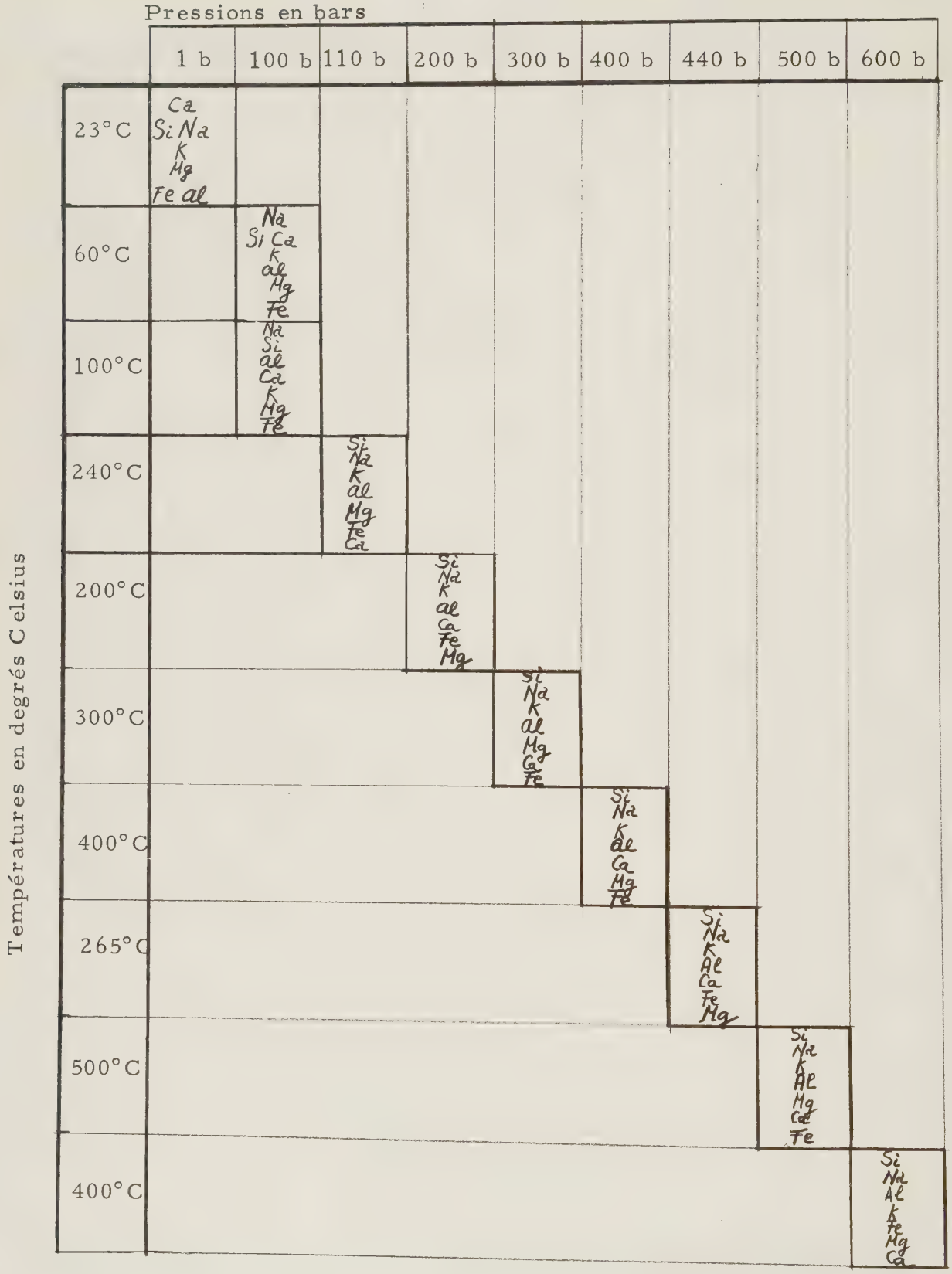


Tableau à double entrée rendant compte de l'ordre de solubilité des sept éléments (cf. fig. 27)

Ce tableau indique l'ordre de solubilité des sept éléments en fonction de la pression de vapeur d'eau et de la température :

- de 23°C - 1 b à 100°C - 100 b, le silicium occupe toujours la seconde place, l'aluminium possède une solubilité croissante de plus en plus marquée,

- de 60°C - 100 b à 100°C - 100 b, le sodium est l'élément le plus soluble,

- de 240°C - 110 b à 500°C - 500 b, l'ordre de solubilité pour Si, Na, K, Al ne varie pas,

- à 400°C - 600 b, l'aluminium prend le pas sur le potassium.

Représentation de la composition chimique des liquides sur diagramme de V. N. LODOCHNIKOV (cf. fig. 28)

Ce diagramme représentant les sept éléments dissous, ramenés à 100 %, est très parlant.

Les vecteurs (pointillés) représentent la composition des différents éléments entrant dans la composition chimique du basalte (cf. p. 44).

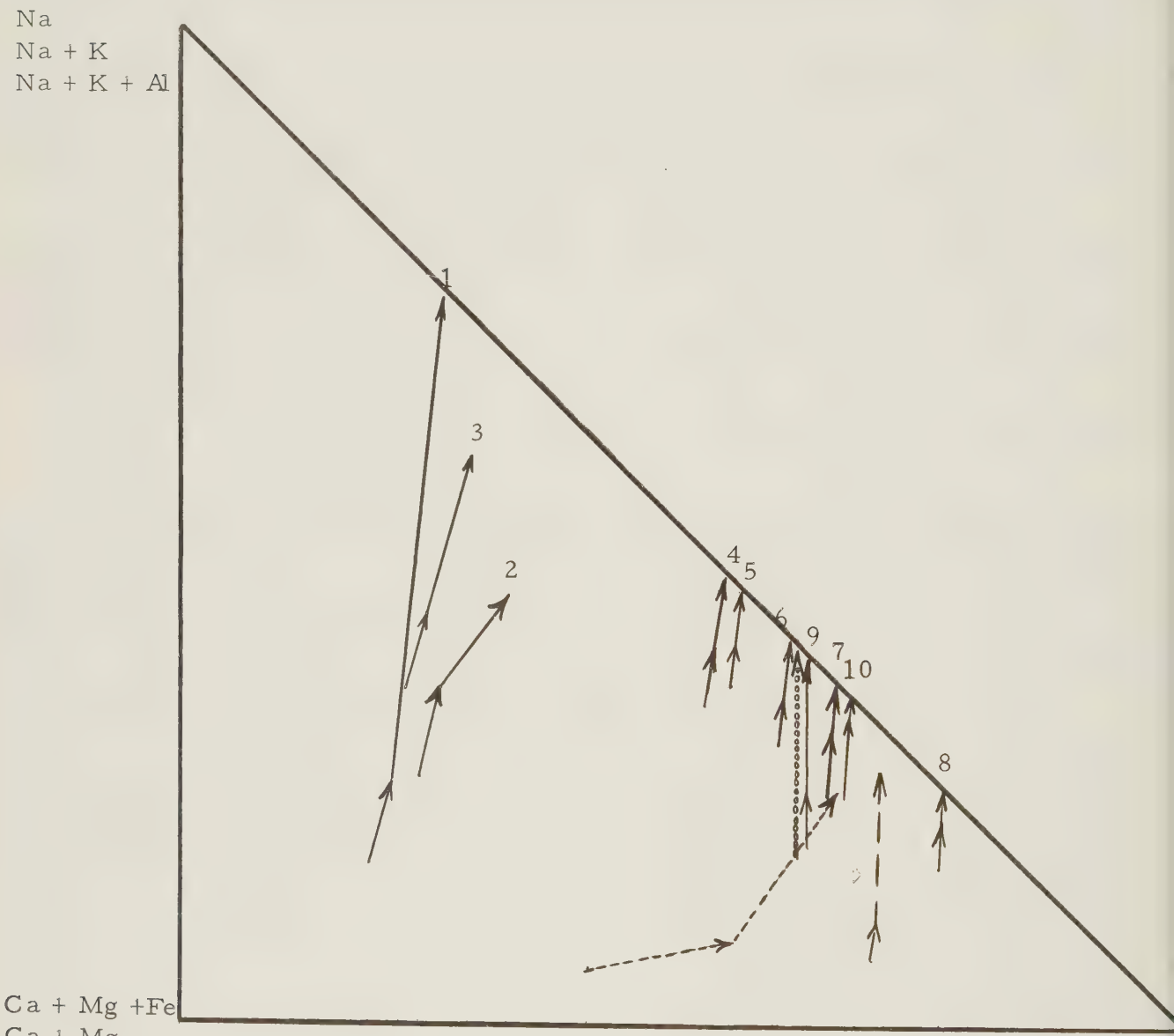
De 23°C - 1 b à 100°C - 100 b les compositions des liquides dosés s'appauvrissent relativement en silicium, et s'enrichissent en sodium et potassium. Par la suite, les liquides s'enrichissent en silicium pour des températures allant de 200°C à 500°C, tout en conservant une forte teneur relative en sodium. Jusqu'à 100°C - 100 b le potassium garde une forte teneur constante ; puis cette teneur tend à diminuer à 200°C ; elle reste à peu près constante jusqu'à 500°C.

A partir de 200°C - 200 b, les quantités relatives de Ca, Fe et Mg diminuent et restent très faibles ; Ca et Mg semblent réaugmenter vers 400°C. Nous parlerons plus loin (p.91-93) de ce minimum (300°C - 400°C).

De 200°C - 200 b et 240°C - 110 b à 400°C - 600 b et 500°C - 400°b les vecteurs représentatifs des compositions des sept éléments sont très redressés, ceci prouve que les teneurs en Ca, Fe et Mg sont excessivement faibles par rapport à celles des quatre autres éléments.

Ce diagramme montre une certaine différenciation chimique qui suit la voie d'un appauvrissement en Ca, Fe et Mg (éléments peu solubles) et d'un enrichissement en Si, Na et K. L'aluminium se trouve en moins grandes quantités relatives

Fig. 28 - Représentation de la composition chimique des liquides sur diagramme de V.N. LODOCHNIKOV.



Composition chimique des liquides
" " du basalte de dép. des gran. à plag. de l'albite
" "

1) 23°C-1b
2) 60°C-100 b
3) 100°C-100 b
4) 200°C-200 b
5) 240°C - 110 b
6) 265°C-440 b
7) 300°C-300 b
8) 400°C-400 b
9) 400°C-600 b
10) 500°C-500 b

que dans le basalte de départ (vecteurs en pointillés), néanmoins sa teneur est élevée à 400°C - 600 b.

A titre de comparaison, nous avons également construit :

- les vecteurs représentatifs (en tiretés) des granites à plagioclase,

- les vecteurs représentant l'albite (en ∞∞∞∞∞∞∞∞∞).

Nous voyons que si des solutions résiduelles après attaque du basalte cristallisaient pour donner des roches ou des minéraux, nous nous orienterons vers des roches riches en silicium et surtout en sodium (albitites, perthosites ...).

Le pourcentage en silicium dissous

1°) Représentation spatiale du pourcentage de silicium dissous en fonction de P_{H_2O} - T (cf. fig. 29)

Il s'agit, bien entendu, du pourcentage de silicium dans les liquides résiduels d'attaque de basalte sous les conditions P_{H_2O} - T décrites au cours du chapitre II. Il ne faudrait pas voir ici une courbe de solubilité absolue, dans l'eau, de cet élément.

Pour une variation linéaire des couples P_{H_2O} - T à pression de vapeur d'eau et à températures croissantes (= courbe en trait plein), nous obtenons une courbe de solubilité du silicium qui possède un palier vers 200 mg/l (cf. fig 30).

Pour une variation parabolique des couples P_{H_2O} - T (tiretés), la courbe obtenue a l'allure de la précédente, mais elle est un peu plus redressée.

Pour une variation linéaire des couples P_{H_2O} - T (avec P_{H_2O} constante : environ 100 b), nous trouvons une courbe (pointillés) qui, malgré le manque de points, est très voisine également des deux autres, entre 60°C et 240° C.

Nous constatons que la solubilité de silicium dépend beaucoup plus de l'augmentation T que de l'augmentation P_{H_2O} car les trois courbes de solubilité obtenues sont très voisines et l'une d'entre elles a été dressée pour une pression de vapeur d'eau constante et pour des températures croissantes.

C'est pour cette raison que nous avons construit la courbe de solubilité du silicium dans le plan (températures - concentrations) (cf. fig. 29bis).

Fig. 29 - Pourcentage de silicium dissous
en fonction de la pression de vap
d'eau et de la température.

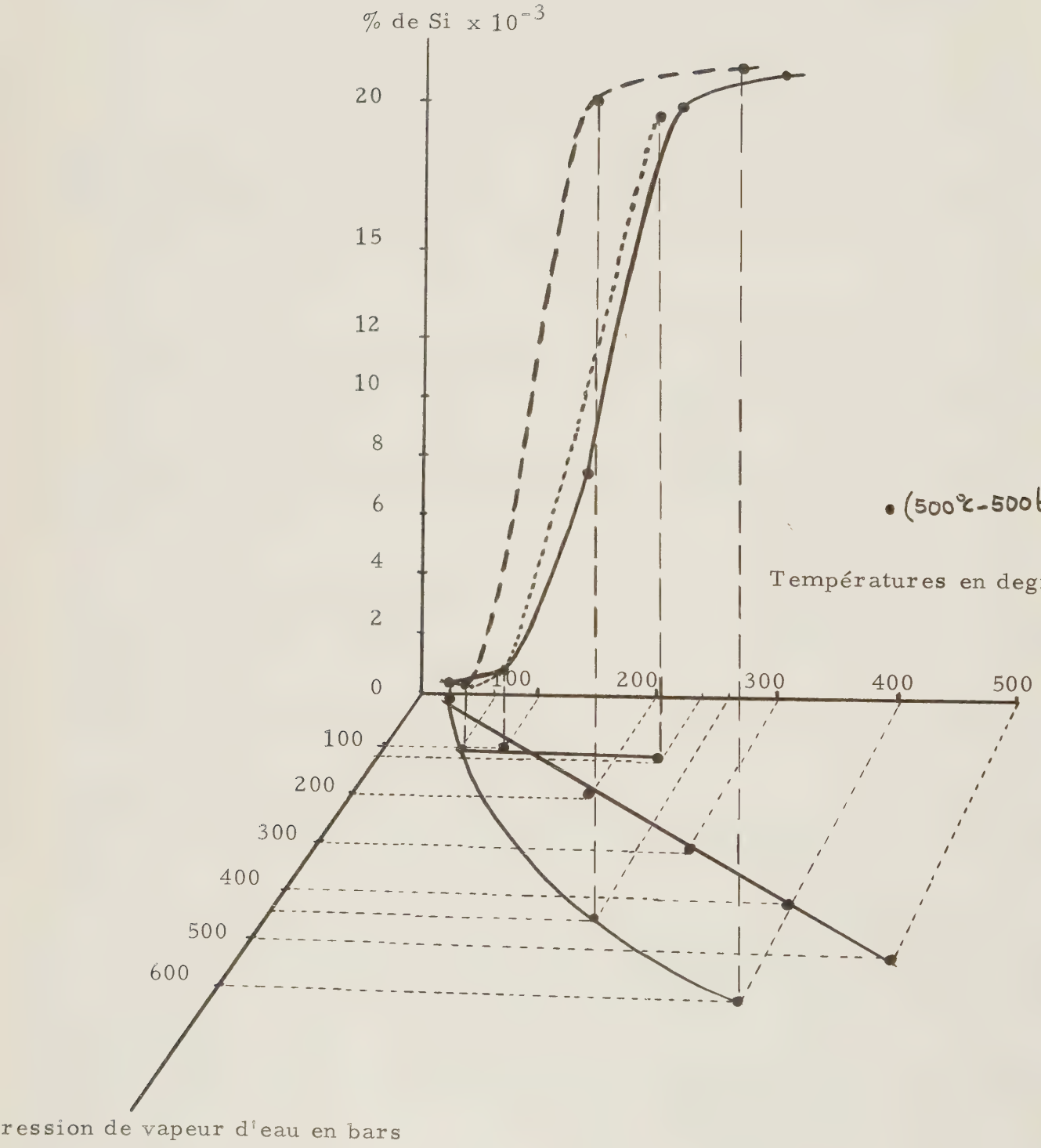
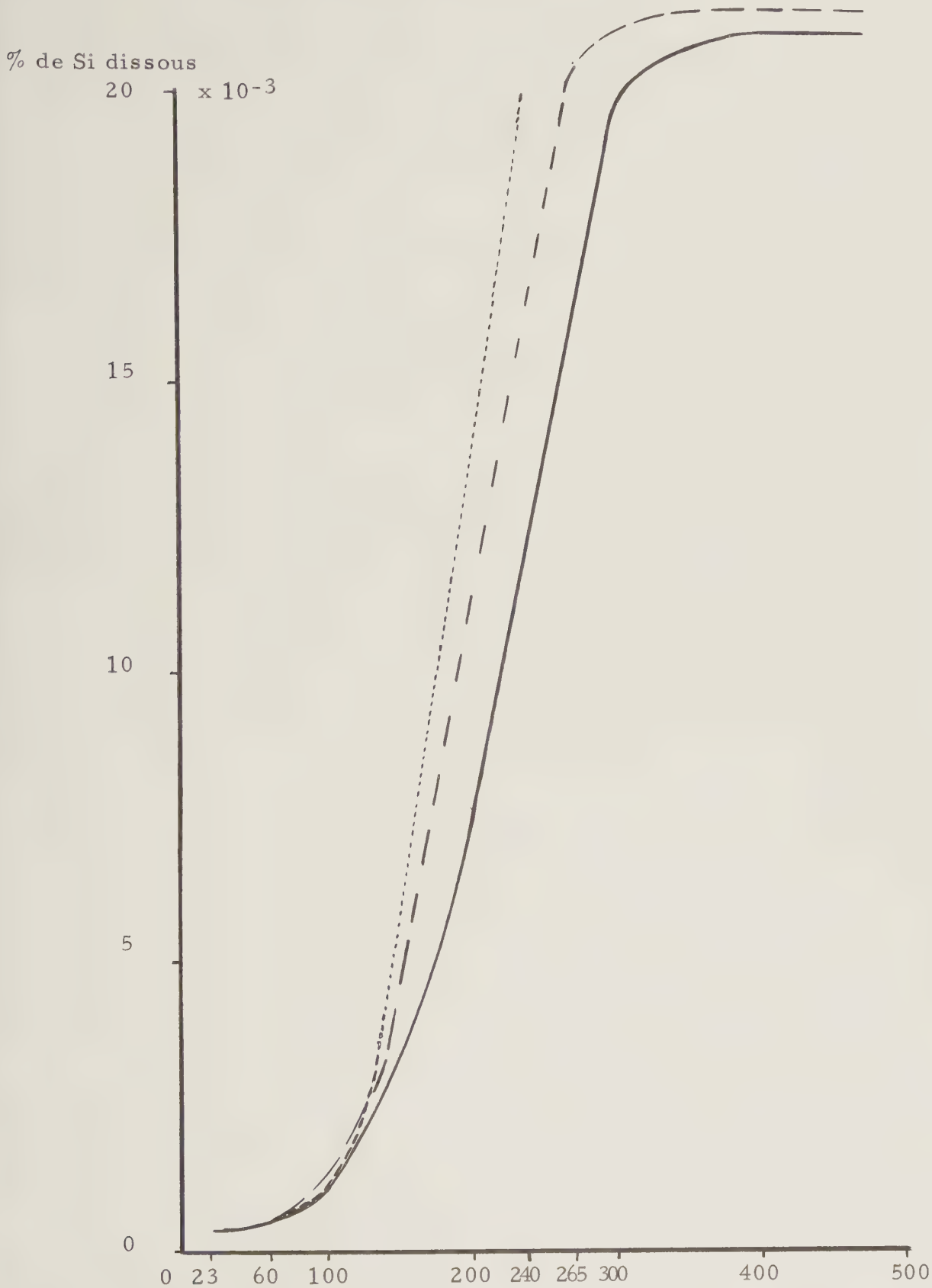


Figure 29 bis - Pourcentage de silicium dissous en fonction de la température.



2°) Les courbes des concentrations des éléments log C = f (T)

C'est à cause de l'influence importante de la température sur la solubilité des éléments, que nous avons porté les logarithmes des concentrations des différents éléments en fonction de la température (cf. fig. 30) sans figurer la pression de vapeur d'eau sur le diagramme.

Les paliers des concentrations pour Si, Na, K et Al ainsi que celui de la somme de ces quatre éléments sont assez nets.

Ces courbes log C = f (T) donnent la réponse au problème que posaient les 2 ssais (265°C - 440 b , 24°C - 110 b) car pour de telles températures nous nous trouvons déjà à l'amorce du palier des concentrations pour les éléments Si, Na, K et Al. Ceci prouve une fois de plus la sensibilité des silicates à la température (plus qu'à la P_{H_2O}).

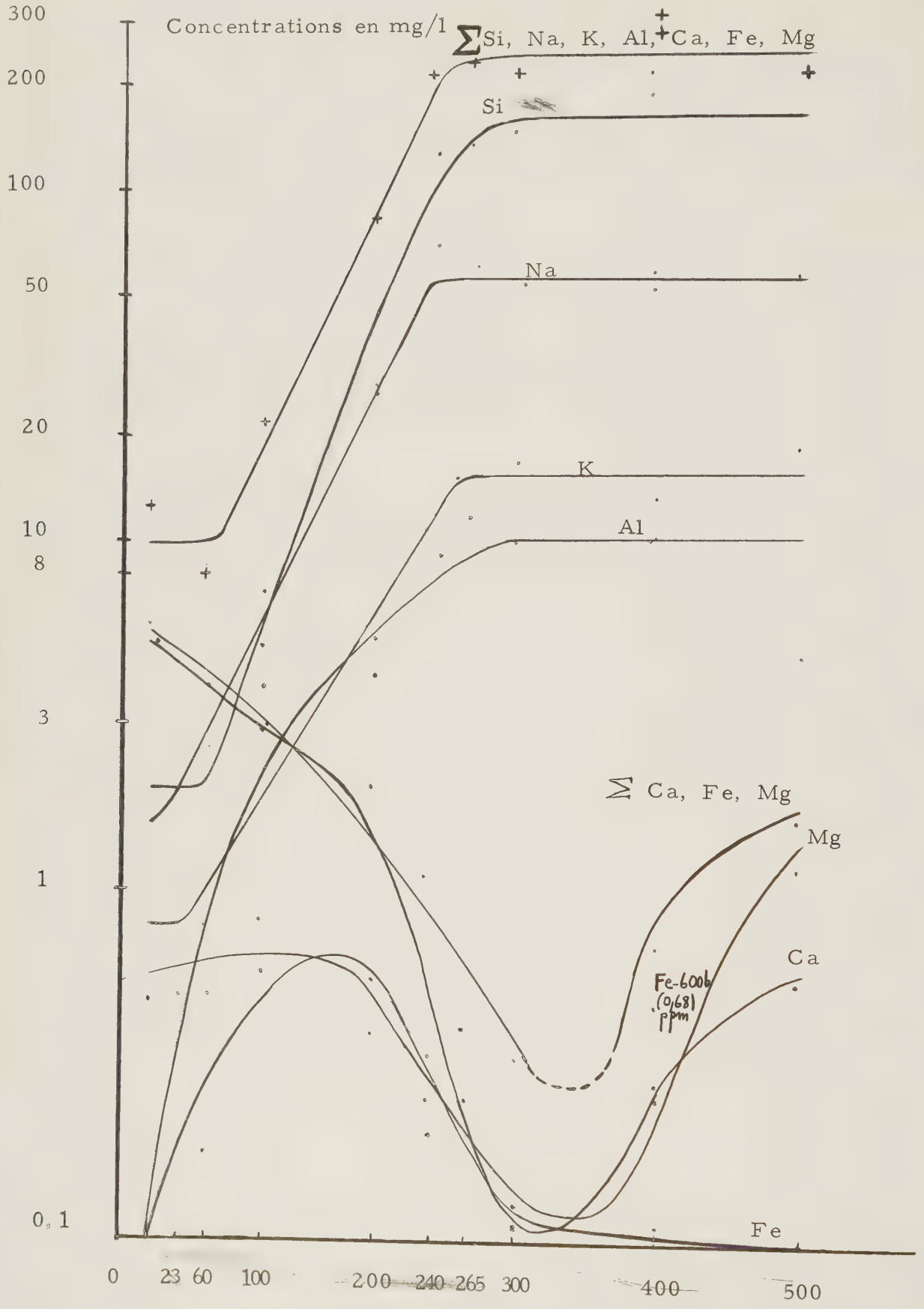
N. B. - Le point aberrant (500°C - 500 b) (cf. fig. 28) est certainement dû au fait qu'une micro-précipitation des ions a pu avoir lieu dans la colonne de liquide de l'autoclave, lors du refroidissement et qu'une partie du silicium dissous dans la vapeur a pu s'échapper lors de l'ouverture de l'autoclave.

A la suite de ces différentes observations, nous classons les sept éléments considérés en deux groupes :

1er groupe : Si, Na, K, Al ;

2e groupe : Ca, Fe et Mg (peu solubles).

Fig. 30 - Courbes des concentrations des éléments, log C = f (T).



Les éléments peu solubles

a) Solubilité relative de Ca, Fe et Mg - Point minimum de concentration pour Ca, Fe et Mg (cf. fig. 26 et fig. 30)

La figure 26 montre que le calcium semble jouer un rôle pilote à la manière du silicium, mais ici pour la somme des éléments Ca, Fe et Mg. La concentration de ces trois éléments diminue nettement à partir de 200°C ; il semble qu'il faille atteindre une température voisine de 400°C pour que les concentrations du calcium et du magnésium augmentent de nouveau. Quant au fer, sa concentration demeure très faible jusqu'à 500°C (0,09 mg/l) ; notons cependant que la concentration de cet élément s'accroît à 400°C pour une pression de vapeur d'eau de 600 bars.

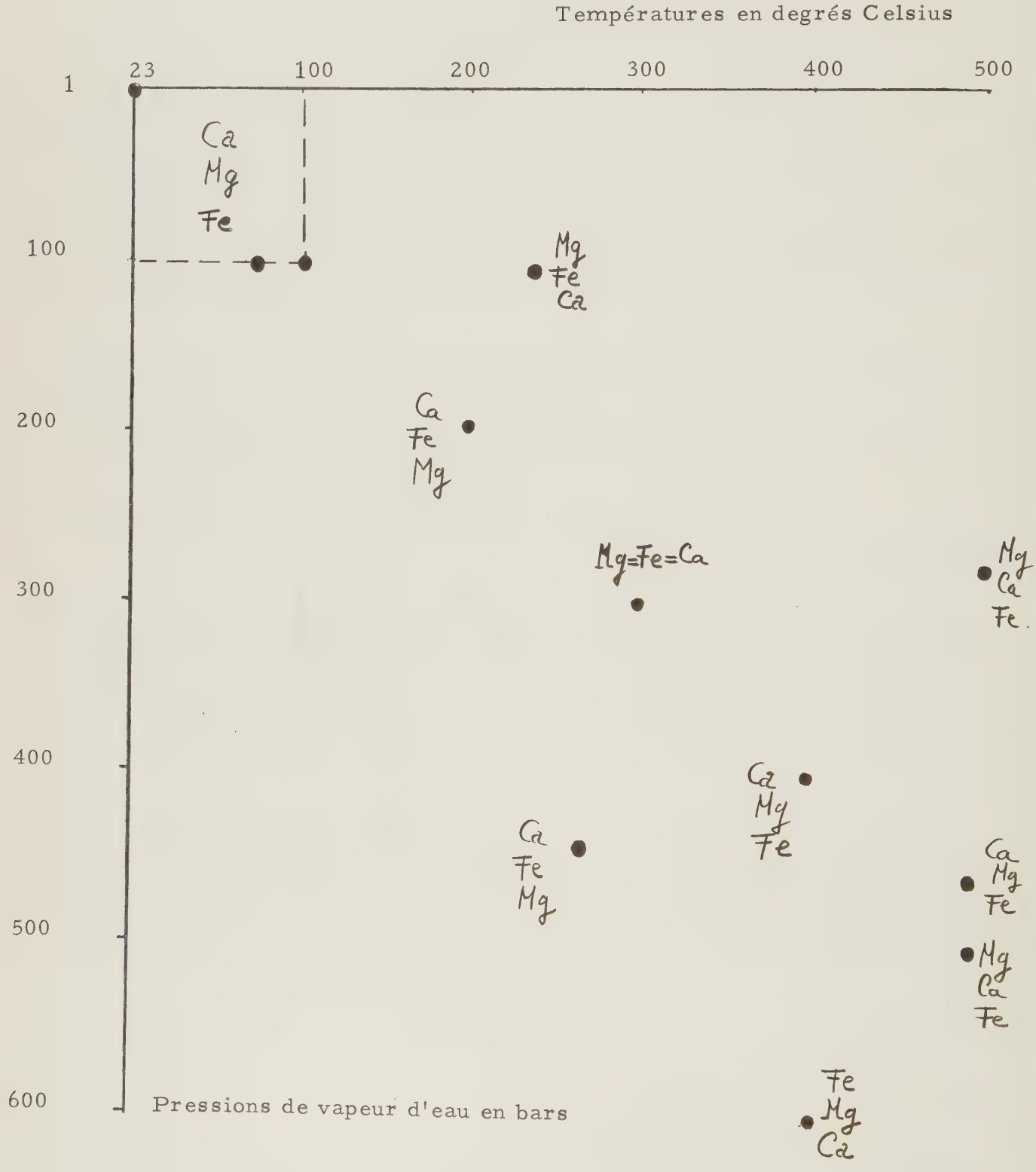
A 60°C - 100°C - 240°C, si nous maintenons une pression de vapeur d'eau constante (100 b - 110 b), l'augmentation de la température provoque un accroissement des concentrations de Ca, Fe, Mg jusqu'à 100°C ; mais à partir de 100°C la concentration de Ca, Fe et Mg commence à diminuer dans les liquides.

A 400 b, 600 b, si nous maintenons une température constante (400°C), en augmentant la pression de vapeur d'eau, nous observons un accroissement de la solubilité de Ca, Fe et Mg.

De 23°C - 1 b à 100°C - 100 b l'ordre de solubilité : Ca - Fe -Mg se conserve, bien que le calcium soit de moins en moins soluble avec une température croissante (ce dernier résultat bien connu des chimistes pour le calcium des carbonates est intéressant puisqu'il s'agit ici de calcium provenant de silicates). La figure 31 montre que l'ordre de solubilité de ces trois éléments devient Mg - Fe - Ca à 240°C - 110 b alors qu'à 200°C - 200b et à 265°C - 440 b, l'ordre de solubilité est inversé : Ca - Fe - Mg.

De même qu'à 400°C - 400 b, nous avons l'ordre Ca - Mg - Fe, et à 400°C-600 b, nous avons l'ordre inverse : Fe - Mg - Ca. Cet ordre est lui-même inverse de celui observé dans le domaine allant de 23°C - 1 b à 100°C - 100 b. Nous pensons qu'une augmentation de la pression de vapeur d'eau serait capable de provoquer cette inversion dans l'ordre de solubilité de ces trois éléments, pour une température demeurant constante.

Fig. 31 - Ordre de solubilité de Ca, Fe, Mg



b) Les domaines de même ordre de solubilité

Sur le diagramme de la figure 32 a, nous avons porté les mêmes ordres de solubilité des éléments (Ca, Fe et Mg) pour différents essais. Le point E 300°C - 300 b est intéressant car il indique une égale solubilité des trois éléments (0, 11 - 0, 12 mg/l). C'est autour de ce point "d'équisolubilité" que nous allons voir la cohérence existant entre les ordres de solubilité du calcium, du fer et du magnésium. De part et d'autre du point E (cf. fig. 32 b) nous obtenons une certaine périodicité des éléments Fe, Mg et Ca.

Cette inversion de l'ordre des solubilités de part et d'autre du point E est certainement due à la pression de vapeur d'eau ou plutôt à l'action de la pression partielle de gaz carbonique même si celui-ci est présent en très faible quantité.

c) La diminution des teneurs en Ca, Fe et Mg

Il semble que le rôle de l'eau autour du point critique ($T \sim 374°C$) soit un facteur de grande importance pour expliquer ce brusque changement des teneurs en calcium, fer et magnésium. Nous pensons qu'une plus ou moins grande quantité de gaz carbonique est capable de provoquer une variation des concentrations de ces trois éléments dans les liquides et les gaz.

N. B. - Comme explication à cette brusque diminution de la concentration de Ca et Mg, nous proposons les courbes de R.B.GLOVER (cf. fig. 33) qui montrent qu'au cours d'un processus de vaporisation la quantité des gaz formés (par exemple le gaz carbonique* dans la vapeur) décroît rapidement lorsque la température augmente, c'est-à-dire lorsque le pourcentage de vapeur formée augmente. Ainsi de 200°C - 200 b à 300°C - 300 b peut-être au-delà, le rapport

$$\frac{CO_2}{H_2O \text{ vap.}}$$

diminuerait et entraînerait une baisse de la solubilité de Ca et Mg.

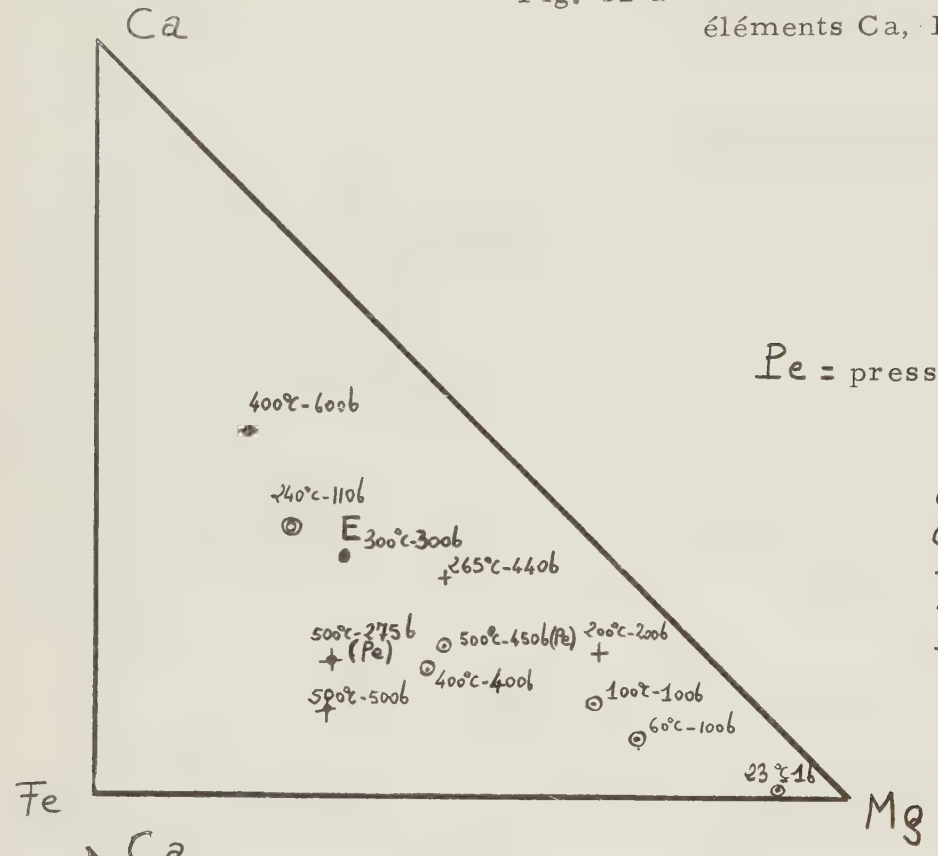
Notons qu'une micro-analyse thermique différentielle effectuée sur un basalte de composition chimique voisine de celle du basalte utilisé pour nos essais montre une dévitrification à 323°C et une à 362°C. Nous pensons que dans le système (basalte + eau) la pression partielle de gaz carbonique augmente tout légèrement aux alentours de ces températures. Au-delà de celles-ci on aurait augmentation de la solubilité du magnésium et du calcium.

Le fer présente un maximum de concentration vers 150°C ; ensuite cette

---

* Dans l'eau distillée il y a une certaine quantité de gaz carbonique.

Fig. 32 a - Mêmes ordres de solubilité des éléments Ca, Fe, Mg.



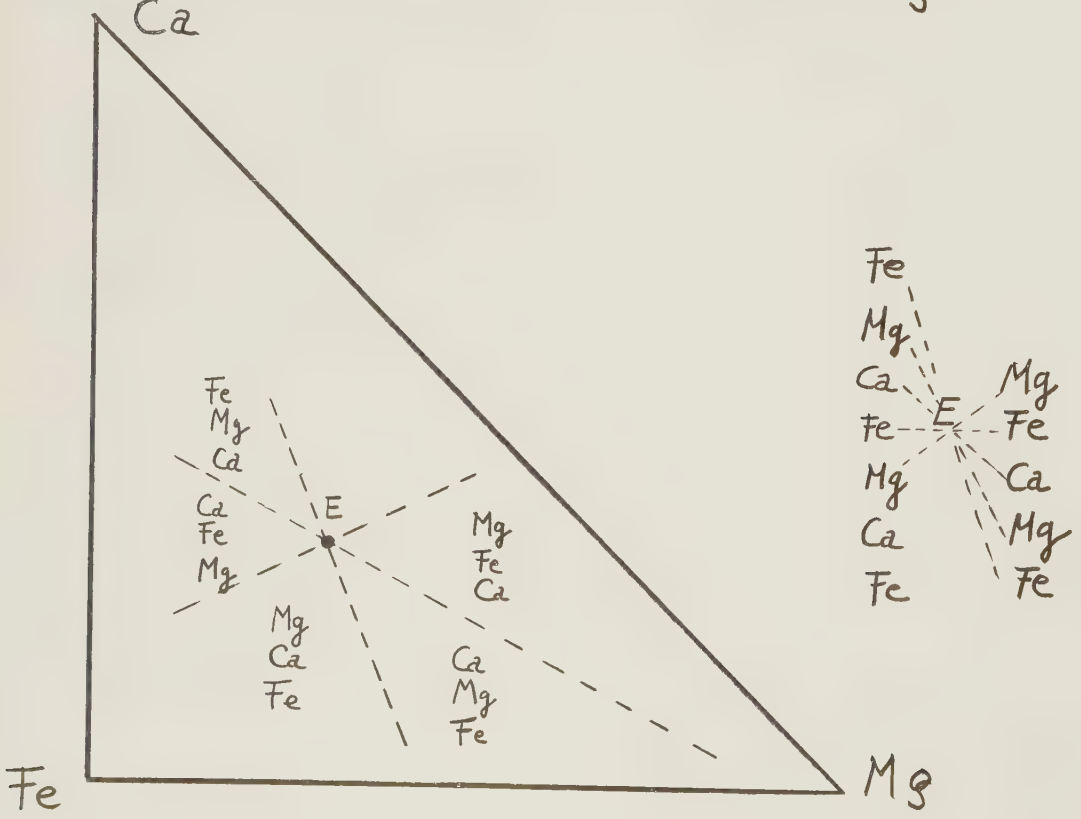
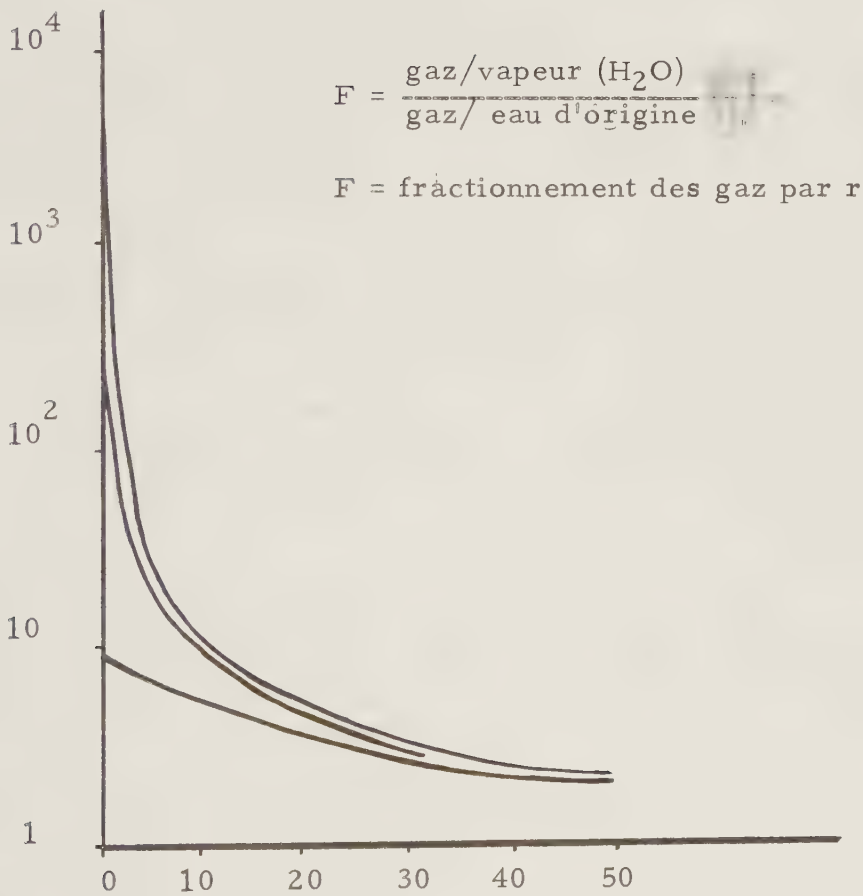


Fig. 32 b - Périodicité des éléments Fe, Mg, Ca autour du point E.

concentration diminue et demeure très faible à l'exception de celle qui existe pour l'essai à 400°C - 600 b. Il semble que la première partie de la courbe log. C en fonction de la température ait pour cause le fer dissous provenant des oxydes de fer (goethite - limonite) présents dans les fissures de l'olivine, les inclusions des pyroxènes et les plages de minéraux opaques. La partie terminale de la courbe représenterait le fer dissous à partir du réseau cristallin (olivine - pyroxène).

Fig. 33 - Courbes de R.B. GLOVER
(cf. F. TONANI)



$$F = \frac{\text{gaz/vapeur } (H_2O)}{\text{gaz/ eau d'origine}}$$

F = fractionnement des gaz par rapport à l'eau

II - CONCORDANCE DE CES RESULTATS AVEC LES TRAVAUX ANTERIEURS ET RECENTS

Analogie entre les éléments les plus fusibles et les éléments les plus solubles en milieux aqueux

Il existe une analogie entre les deux groupes différents de solubilité des éléments (Si, Na, K, Al) et (Ca, Fe, Mg) après attaque de poudre de basalte par l'eau distillée sous des conditions variables de pression de vapeur d'eau et de température et les groupes d'éléments proposés par A. P. VINOGRADOV, A. A. YAROCHEVSKII et N. P. ILIN (1970), concernant le comportement présumé de ces éléments. Si, Na, K, Al, Ca abaissent les températures des liquides et s'accumulent surtout dans les liquides en fusion*, alors que Mg et Fe s'accumulent dans les restes réfractaires. Le calcium, dans les conditions de nos expériences, semble avoir un comportement se rapprochant de celui du magnésium et de celui du fer du fait de sa faible solubilité, mais peut-être se classe-t-il avec Si, Na, K, Al dans le cas d'essais à P_{H_2O} et T plus élevées ou en présence de gaz carbonique ? C'est ce que peuvent suggérer les calculs thermodynamiques de S. A. SHCHUKAREV** à propos de la volatilité des hydroxydes (T = 1 000°C et pour des pressions de vapeur d'eau élevées) que cet auteur classe selon la séquence suivante : $NaOH > KOH > Ca(OH)_2$, $AL(OH)_3 > H_4SiO_4 > Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_2$.

Nous avons montré que Si, Na, K, Al, demeurent les éléments les plus solubles en milieu aqueux, dans nos conditions d'expériences, et qu'ils sont susceptibles de se déplacer le plus loin. Ca, Fe et Mg, peu solubles dans nos conditions P_{H_2O} - T, tendent à s'accumuler vers le bas. Un tel processus de différenciation observé en présence uniquement d'eau doit probablement être modifié dans le cas d'une addition de gaz carbonique, car d'après de récents travaux (J. T. IYAMA, 1960 - J. R. HOLLOWAY, 1971) la présence de CO_2 accroît sensiblement la solubilité de Ca, Mg, Fe.

J. R. HOLLOWAY (1971) par ses travaux sur la composition de la phase fluide dans un système basalte - H_2O - CO_2 (800°C → 1 100°C, 2 Kb → 8 Kb) montre que ses essais (cf. fig. 34) correspondent à un domaine relativement riche en magnésium. Si nous reportons nos rapports $\frac{Ca}{Ca + Mg}$ en fonction de $\frac{Fe}{Fe + Mg}$, nous obtenons, en gros, deux domaines voisins qui sont pauvres en magnésium et dont l'un se rapproche beaucoup du domaine des roches siliceuses et calco-

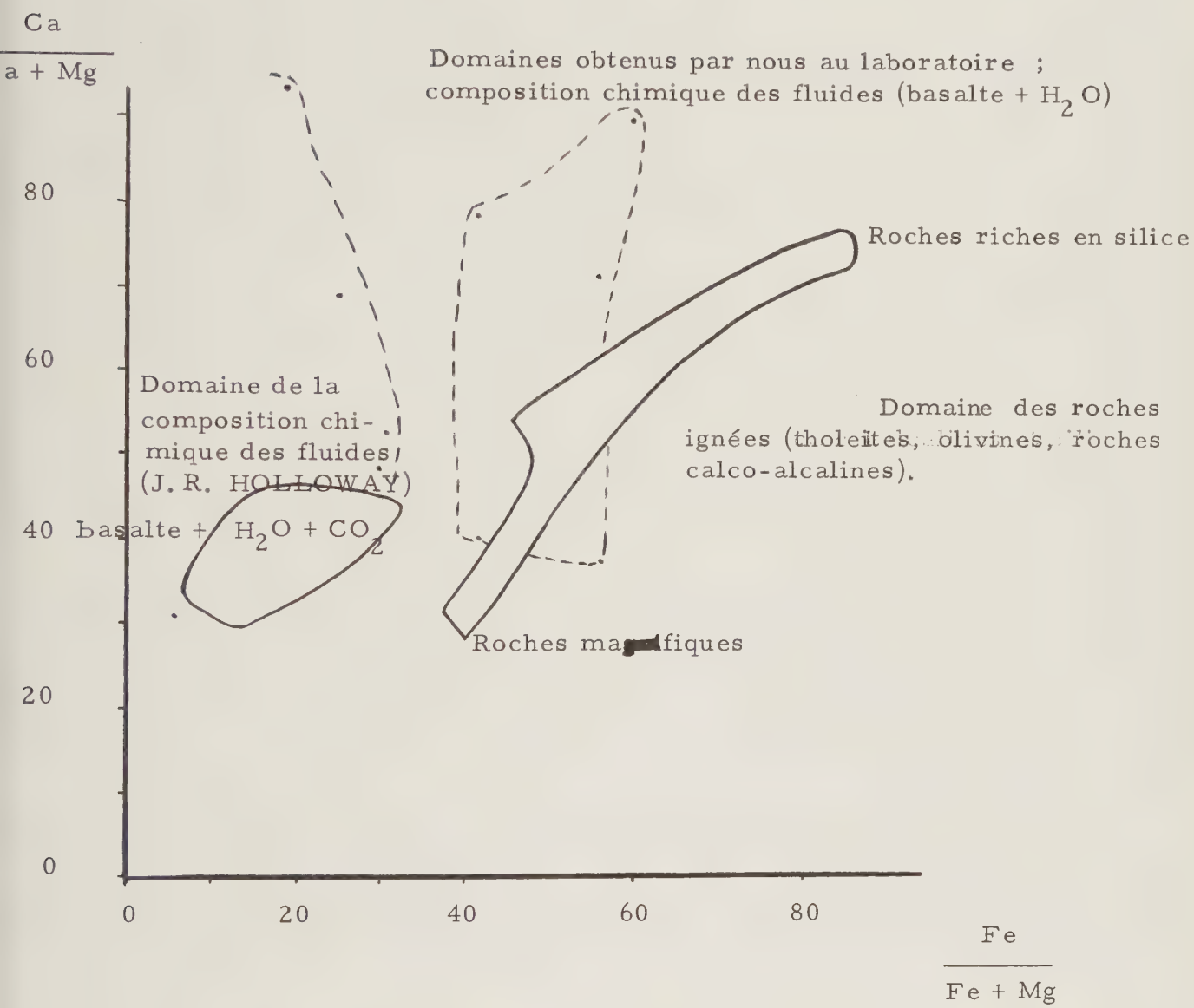
---

* La baisse de température de fusion (des liquidus) correspond à augmenter l'intervalle de température dans lequel la solubilité et la mobilité de Si, Na, K, Al et Ca sont élevées.

** Article rédigé en 1965 (cf. N. I. KHITAROV).

Fig. 34 - Les domaines définis par les rapports :

$$\frac{Ca}{Ca + Mg} \quad \text{et} \quad \frac{Fe}{Fe + Mg}$$



alcalines. Nous pensons que cette faible teneur en magnésium a pour origine l'absence de CO_2 dans nos essais.

Considérations à propos du rôle que peut jouer le gaz carbonique

G. PEDRO (1970) a étudié la mise en solution (à 65°C, P = 1 atm) du carbonate de calcium et de la silice en présence de gaz carbonique dans un milieu dont le pH = 4, 5 ; à partir d'une marne illitique du bassin oligocène du Velay, à l'aide de la méthode d'analyse thermique différentielle, cet auteur a trouvé qu'au bout d'un certain temps le carbonate de calcium était dissous, puis la silice s'éliminait et il restait fer et aluminium. G. PEDRO a montré que la décarbonatation et la désilicatation étaient superposées mais se faisaient à des vitesses différentes. Même si ce résultat n'a pas trait à des basaltes, nous pouvons remarquer que la présence de gaz carbonique à basse pression rend l'alumine relativement peu soluble.

N. B. - A 400°C - 400 b Al et Fe sont peu solubles.
A 400°C - 600 b = brusque accroissement des concentrations de Fe et Al sous l'effet de P_{H_2O}.

Comparaison de ces résultats avec des analyses chimiques d'eau de nappes sous-basaltiques. Un procédé industriel d'extraction de la potasse. Les travaux de J. WYART

D'après les résultats d'analyses chimiques des eaux des nappes sous-basaltiques (Volvic, Pechadoire et Montcineyre) que nous a fait parvenir R. BOINEAU (B. R. G. M. Clermont-Ferrand) la silice demeure toujours la plus soluble dans ces eaux dont la température avoisine 7°C - 9°C. Viennent ensuite, selon les eaux, le calcium ou le sodium, puis le potassium ou le magnésium, le fer ferreux restant toujours l'ion le moins soluble.

Depuis longtemps, l'industrie connaît une méthode (F. JOURDAN) d'extraction de la potasse à partir de la leucite ; un mélange de leucite et de chaux soumis à l'action de la vapeur (30 atm - 230°C pendant 4 heures) donne : eau - aluminate de calcium - silicate de calcium - potasse. Cette réaction permet de mieux expliquer les teneurs en potassium dans les liquides d'attaque du basalte sous différentes conditions (P_{H_2O} - T).

J. WYART (1947) avait étudié la solubilité de la potasse dans la vapeur d'eau et la cristallisation de la silice amorphe. La vapeur d'eau seule à 374°C - 243 kg/cm^2 n'est pas capable de transformer la silice vitreuse en quartz. A 386°C - 243 kg/cm^2, la vapeur d'eau additionnée de 0, 01 mole de KOH/litre permet, après

8 jours d'attaque, la cristallisation du quartz. Nous voyons que la présence de potasse, même en faible quantité, peut permettre la cristallisation du verre. Nous reverrons ce problème lors de l'interprétation des diffractogrammes obtenus à partir des poudres de basaltes.

III - INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS AU MOYEN DES DIFFRACTOGRAMMES EFFECTUES SUR LA POUDRE RESTANTE DE BASALTE

L'olivine

L'utilisation de l'abaque de H.S. YODER et Th. S. SAHAMA (1957) (cf. p.13) sur le déplacement de la raie 1.3.0 (pic principal, I = 100) en fonction de la composition chimique de l'olivine (fayalite - forstérite) permet de remarquer que les compositions chimiques de l'olivine contenue dans les poudres de basalte traitées oscillent autour de la composition de l'olivine magnésienne présente dans le basalte de départ.

Cependant, nous pouvons dire qu'après l'essai à 400°C - 600 b l'olivine s'enrichit en fer ; et qu'à la suite de l'essai à 400°C - 400 b elle s'enrichit en magnésium.

Pour l'essai à 400°C - 600 b, la composition chimique des liquides est riche en fer également. Il est possible qu'à 400°C, une telle pression de vapeur d'eau ait une influence sur le réseau cristallin de l'olivine (libération de fer).

Les plagioclases

L'intensité relative des pics a tendance à diminuer (essais à 400°C - 400 b ; 400°C - 600 b) si nous comparons les schémas 1 et 2 de la page 73. A 500°C et pour des pressions croissantes de vapeur d'eau (350 b - 450 b - 500 b) il n'y a pas de différences très marquées ; notons cependant qu'à partir de 500°C - 450 b, la labradorite accuse une diminution de pics assez nette. Cette remarque corrobore avec la composition chimique des liquides qui s'enrichissent alors en calcium.

La cristobalite

Dans le basalte de départ, dans les poudres résultant des essais à 400°C - 400 b et 400° C - 600 b, la cristobalite est présente ; mais, dans les essais à pressions de vapeur d'eau et à températures supérieures le quartz est absent. Il semble que le milieu ne doit pas être suffisamment riche en potasse pour permettre

la cristallisation de quartz à partir de verre.

L'amphibole

Nous avons décelé son apparition probable au terme des essais à 500°C - 500 b et 500°C - 450 b, c'est-à-dire lorsque le calcium accuse une augmentation de sa solubilité. Le calcium provient des feldspaths et un peu de l'olivine et des pyroxènes. La quantité de calcium libérée peut fournir l'explication à la formation de l'amphibole.

Les pyroxènes

Les diffractogrammes ne fournissent pas d'éléments en faveur de leur variation en ce qui concerne la composition chimique.

Il est probable que de tels minéraux ne fournissent au liquide (eau) qu'une quantité infime d'éléments Ca, Fe et Mg.

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS SUR LA PRECIPITATION DE SELS EN EXCES DANS L'EAU DE MER

Pratiquement dans tous les cas, nous obtenons une précipitation des sels dissous dans l'eau de mer lorsque ceux-ci sont présents en excès. Si des solutions (fluides à l'état gazeux ou liquide) arrivent dans le milieu marin, les sels dissous vont précipiter sous l'influence de leur quantité présente plus que sous l'effet de leur solubilité.

Ce sont donc les sels les plus abondants* dans l'eau de mer qui précipiteront en premier lieu**. Cependant le SO_4 Mg $7H_2O$ pose quelques problèmes ; nous n'avons pu déceler sa présence que :

- dans le cas de précipitation de sels dans une eau de mer normale,
- dans le cas de la précipitation de sels dans une eau de mer additionnée d'excès de sulfates (SO_4 Mg $7H_2O$, SO_4Ca $2H_2O$) et dans une eau de mer additionnée de carbonates en excès.

Le SO_4 Mg $7H_2O$ et le SO_4 Mg $6H_2O$ semblent être en moins grande quantité dans les sels précipités. Peut-être y a-t-il eu formation de complexes s'emparant d'une partie de SO_4 Mg $7H_2O$? Ou bien, pour obtenir des résultats comparables à ceux de F_2Ca, CO_3Ca, SO_4Ca $2H_2O$ et SO_4 Mg $7H_2O$, et Cl_2Mg $6H_2O$, faudrait-il que ce sel soit en important excès ? Notons que l'état hydraté du SO_4 Mg $7H_2O$ peut l'empêcher de diffracter.

Le CO_3Mg doit aussi former des complexes avec d'autres sels car nous ne l'avons pas décelé à l'analyse aux rayons X.

La précipitation de sels à partir de l'eau de mer prélevée en surface de la solution (au bout de trois semaines) montre que les sels les plus solubles sont Cl Na, SO_4 $2H_2O$ pour tous les essais. Cependant, pour deux essais : eau de mer normale et eau de mer additionnée d'excès de sulfates, une faible quantité de SO_4 Mg $7H_2O$ vient se joindre aux deux sels précités.

Cette remarque vient renforcer le fait que ce sont surtout les sels les plus abondants qui précipitent d'abord (cf. les deux derniers essais du tableau XV, p. 75) ou les sels arrivant en excès qui précipitent avec Cl Na (cf. les autres essais du tableau XV).

---

* Les sels dont les quantités sont grandes par rapport aux quantités présentes dans une eau de mer normale.

** Hormis le Cl Na qui de par sa quantité reste toujours le plus abondant dans nos essais, même devant l'excès des autres sels (cf. tableau XV).

V - RESUME DES DIFFERENTS RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'eau, pour des conditions suffisantes de pression de vapeur d'eau et de température dissout surtout :

Ca puis Si et Na	à 23°C - 1 b
Na, Si et Ca	à 60°C - 100 b
Na	à 100°C - 100 b
Si	de 200°C - 200 b à 500°C - 500 b.

L'effet de l'eau provoque la mise en solution du silicium, des alcalins et de l'aluminium. Quant aux trois éléments Ca, Fe et Mg, ils sont très peu solubles dans ce fluide.

Nous pouvons donner comme exemple l'accroissement des rapports de concentration du silicium par rapport au magnésium en fonction de l'augmentation de la pression de vapeur d'eau et de la température :

à 23°C - 1b	: $\frac{C_{Si}}{C_{Mg}} \simeq 4$
à 200°C - 200 b	: $\frac{C_{Si}}{C_{Mg}} \simeq 110$
à 300°C - 300 b	: $\frac{C_{Si}}{C_{Mg}} \simeq 1\,200$

Les compositions chimiques d'attaque de basalte montrent de fortes teneurs en Si et Na alors que celles de Ca, Fe et Mg demeurent toujours très faibles:

de 0,1 à 1,55 ppm pour Fe
de 0,12 à 1,50 ppm pour Mg
de 0,11 à 5,30* ppm pour Ca.

Nous avons donc affaire à un processus de différenciation en milieux aqueux qui peut être mis en évidence par la représentation vectorielle de V.N. LODOCHNIKOV. Les vecteurs représentatifs des pourcentages relatifs des sept éléments dissous sont très redressés du fait de leurs très faibles teneurs en Ca, Fe et Mg ; ces vecteurs montrent de forts pourcentages en Si et Na, et certains d'entre eux sont très voisins du vecteur représentatif de l'albite.

---

* A 23°C - 1b.

L'établissement de la courbe du pourcentage de Si dissous en fonction de la mpérature et de la pression de vapeur d'eau montre montre que la variation (ΔT) : température importe beaucoup,plus dans la variation de la concentration en Si, e la variation (ΔP_{H_2O}) de pression de vapeur d'eau.

Les éléments les plus fusibles Si, Na, K, Al, Ca sont les plus solubles dans eau, peut-être mis à part le Ca qui doit demander des conditions supérieures de H_2O et de T pour se dissoudre à partir de silicates.

Les éléments Ca, Fe et Mg montrent une décroissance rapide de leur con- ntration. Le point minimum de solubilité de Ca et Mg doit se trouver entre 0°C et 400°C. Le fer semble avoir une brusque augmentation de solubilité (à 0°C - 600b) sous l'effet de la pression, mais sa teneur demeure très faible. l'on en juge sa courbe log. C = f (T), nous pouvons dire que le fer du réseau ristallin est peu dissous.

. La diminution des concentrations de Ca et Mg aurait pour origine la diminution la quantité* de CO_2 présent dans l'eau distillée de départ. Si nous nous repor- ns aux courbes de R. B. GLOVER qui montrent que la quantité de gaz dissous (O_2) dans la vapeur décroît vite au fur et à mesure qu'augmente la température. our le fer dont la concentration présente un maximum vers 200°C, il semble e la première partie de la courbe(100°C-100b,200°C-200b) soit due à la dissolu- on des oxydes de fer (goethite) présents dans les grains, tandis que la dernière rtie de la courbe soit due vraiment au fer provenant du réseau cristallin.

. L'augmentation de Ca et Mg serait due à la présence d'une faible quantité CO_2 libéré, peut-être lors de la dévitrification dans la poudre (340°C - 360°C) r une faible P_{CO_2} doit permettre la mise en solution de ces éléments.

La concentration des domaines de même ordre de solubilité autour du point E équisolubilité pour Ca, Fe et Mg (300°C - 300 b) prouve qu'il y a périodicité ns l'ordre de solubilité de ces trois éléments.

Les diffractogrammes obtenus à partir des poudres restantes de basalte ontrent que la composition chimique de l'olivine est enrichie en fer pour l'essai 400°C - 600 b et enrichie en magnésium pour l'essai à 400°C - 400 b; our les autres essais la composition chimique de l'olivine ne varie pas beaucoup et emeure proche de la composition chimique de l'olivine du basalte de départ.

- Présence de cristobalite jusqu'à 400°C - 600 b, pas de quartz à cause du ilieu non suffisamment riche en potasse.
- L'amphibole a été identifiée (pics à 8,45 - 2,70 - 3,10).

---

*Relativement à la vapeur d'eau.

- Les pyroxènes n'ont pas été attaqués et le fer dissous dans les liquides provient des oxydes (goethite) présents entre les minéraux, dans les inclusions et dans les fissures (olivine-pyroxène).

Les sels en excès dans l'eau de mer précipitent surtout à cause de leur quantité* et certainement moins sous l'unique effet de leur solubilité relative. Notons que Mg, SO_4 $7H_2O$ ne suit pas toujours cet ordre et qu'il ne diffracte pas toujours. Peut-être rentre-t-il en partie dans la formation de complexes.

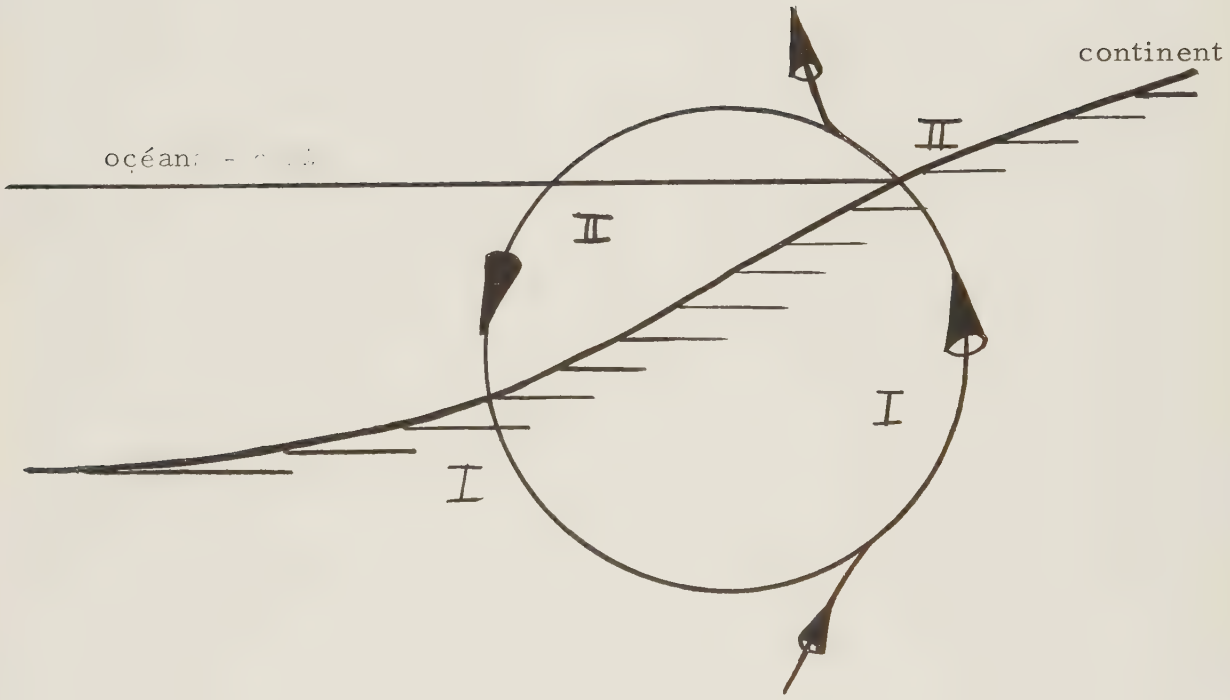
---

* surtout lorsqu'il s'agit d'excès.

CHAPITRE V

APPLICATION POSSIBLE DES DONNEES EXPERIMENTALES AU VOLCANISME SPILITIQUE

Figure 35 - Le cycle ouvert de la matière
(rappel)



I - RAPPEL SUR LE CYCLE GEOCHIMIQUE

Nous avons déjà vu, au cours du chapitre I, ce que signifie un cycle partiellement ouvert (cf. fig. 35).

Pendant un intervalle de temps Δt, la quantité d'éléments chimiques, passant de l'intérieur de la croûte vers la surface terrestre (de I à II) ou dans le milieu marin, doit nécessairement être supérieure à la quantité * d'éléments chimiques parcourant le cycle en sens inverse (de II à I).

Si maintenant, nous appliquons ce raisonnement à des phénomènes naturels (tels que la sédimentation, la montée progressive de fluides chargée en éléments dissous vers la surface terrestre ou dans le milieu marin, nous voyons qu' aux dépôts sédimentaires (processus allant dans le sens de haut en bas) vient s'adjoindre un phénomène de "sédimentation" (de bas en haut). Par là nous pensons à d'éventuelles venues de fluides (H_2O, CO_2) renfermant des éléments dissous qui, lors de chutes de P_{H_2O} et de T, donneraient lieu à une précipitation de la matière.

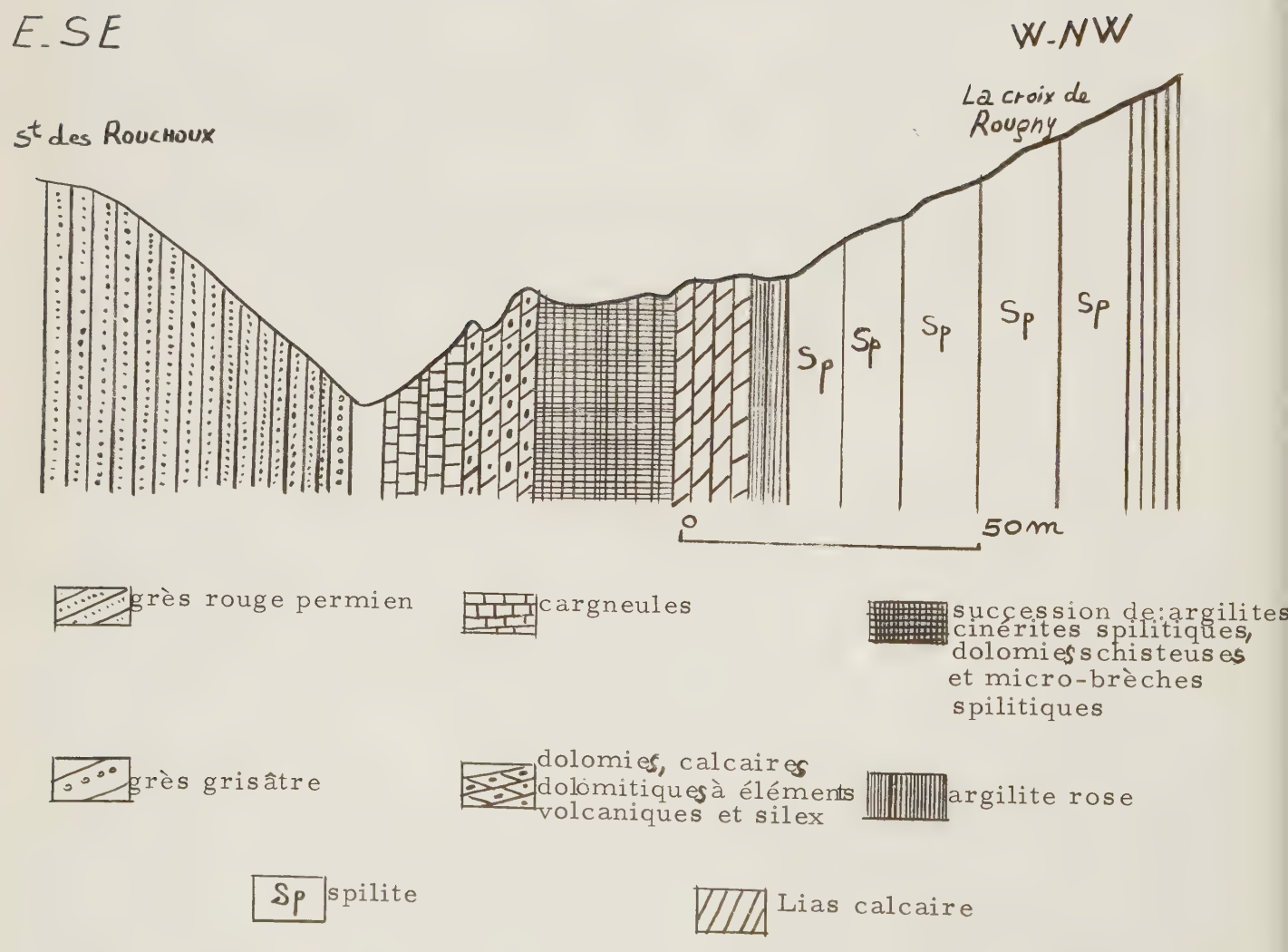
Comme application aux résultats expérimentaux (cf. chapitre III et IV), nous nous proposons d'étudier la distribution d'éléments chimiques (Na, K, Ca, Fe et Mg) dans les laves spilitiques ainsi que dans leur contexte.

N.B. - Les spilites contiennent essentiellement des minéraux hydrothermaux (feldspaths alcalins, calcite, chlorite, quartz) ; ceci atteste la présence de fluides lors de la mise en place des coulées.

---

* C'est surtout à cette quantité que nous nous intéressons.

Figure 36 - Coupe du Trias du col de Près Clos



II. DESCRIPTION DE COUPES GEOLOGIQUES DANS LE TRIAS DU PELVOUX

Ces coupes ont été choisies en raison de la qualité des affleurements et de certaines de leurs caractéristiques.

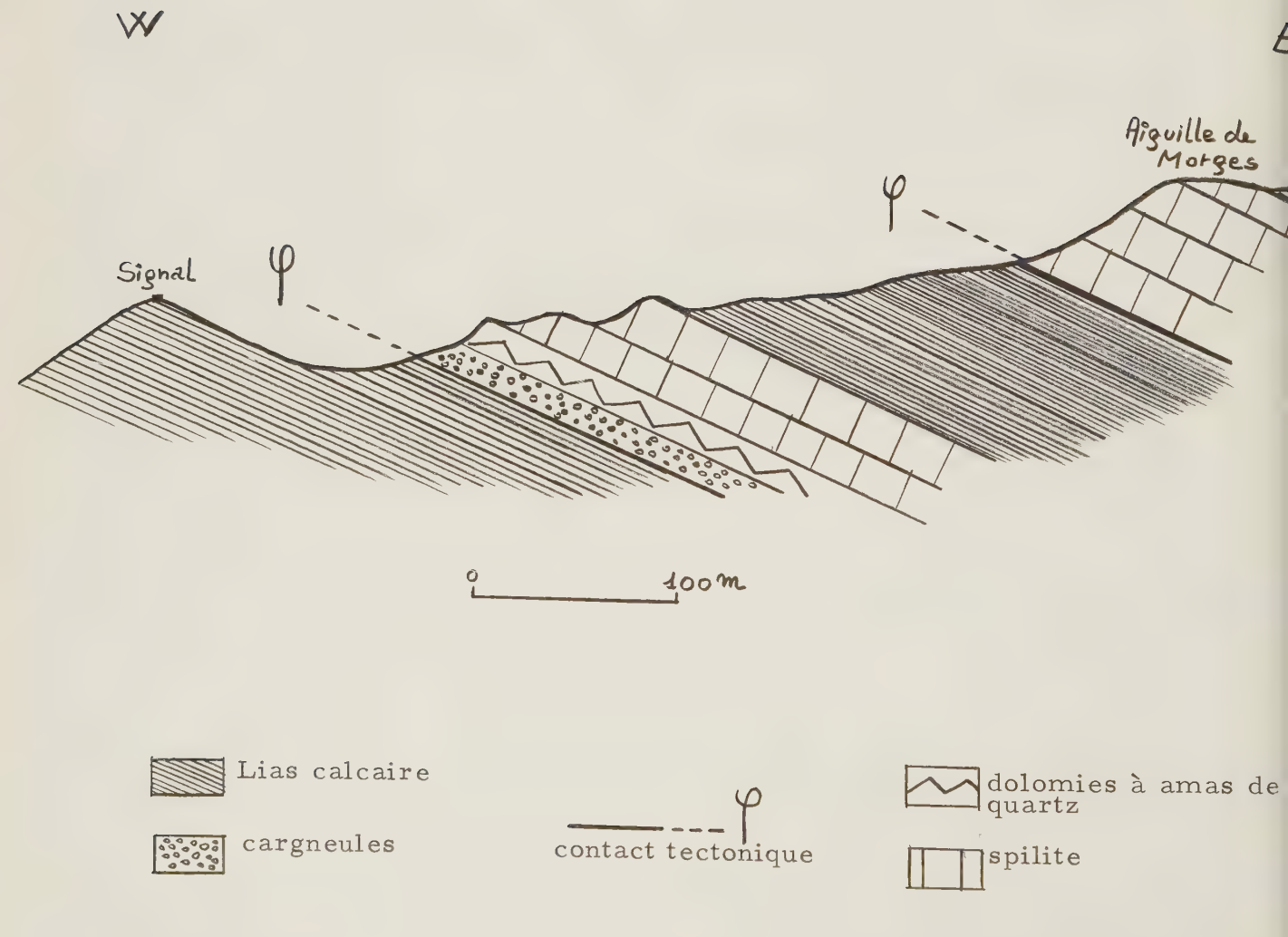
A - Coupe du Trias du col de Près Clos (feuilles La Mure XXXIII-36, 1/50 000, X = 890,3 , Y = 290,7 , Z = 2 120 m).

Cette coupe type, représentant le Trias à intercalations de coulées volcaniques (cf. J. APRAHAMIAN, 1969) montre une succession d'affleurements verticaux. De E-SE à W-NW, nous avons observé, de bas en haut (cf. fig. 36) :

1°) grès rouges du Permien,
2°) grès grisâtres,
3°) cargneules,
4°) dolomies et calcaires dolomitiques bréchiques à éléments volcaniques et à silex gris,
5°) succession : argilites rouges, cinérites spilitiques, dolomies schisteuses, microbrèches spilitiques, argilites violacées et jaunes,
6°) microbrèches spilitiques, argilites rouges et jaunes, calcaires dolomitiques, dolomie veinée, calcaires dolomitiques, argilites écrasées, calcaires dolomitiques,
7°) argilites roses, niveaux gréseux,
8°) cinq coulées spilitiques,
9°) calcaires du Lias.

Sous le Trias et à son contact, nous avons des argilites rouges, des calcaires dolomitiques et un niveau gréseux.

Figure 37 - Coupe de l'aiguille de Morges



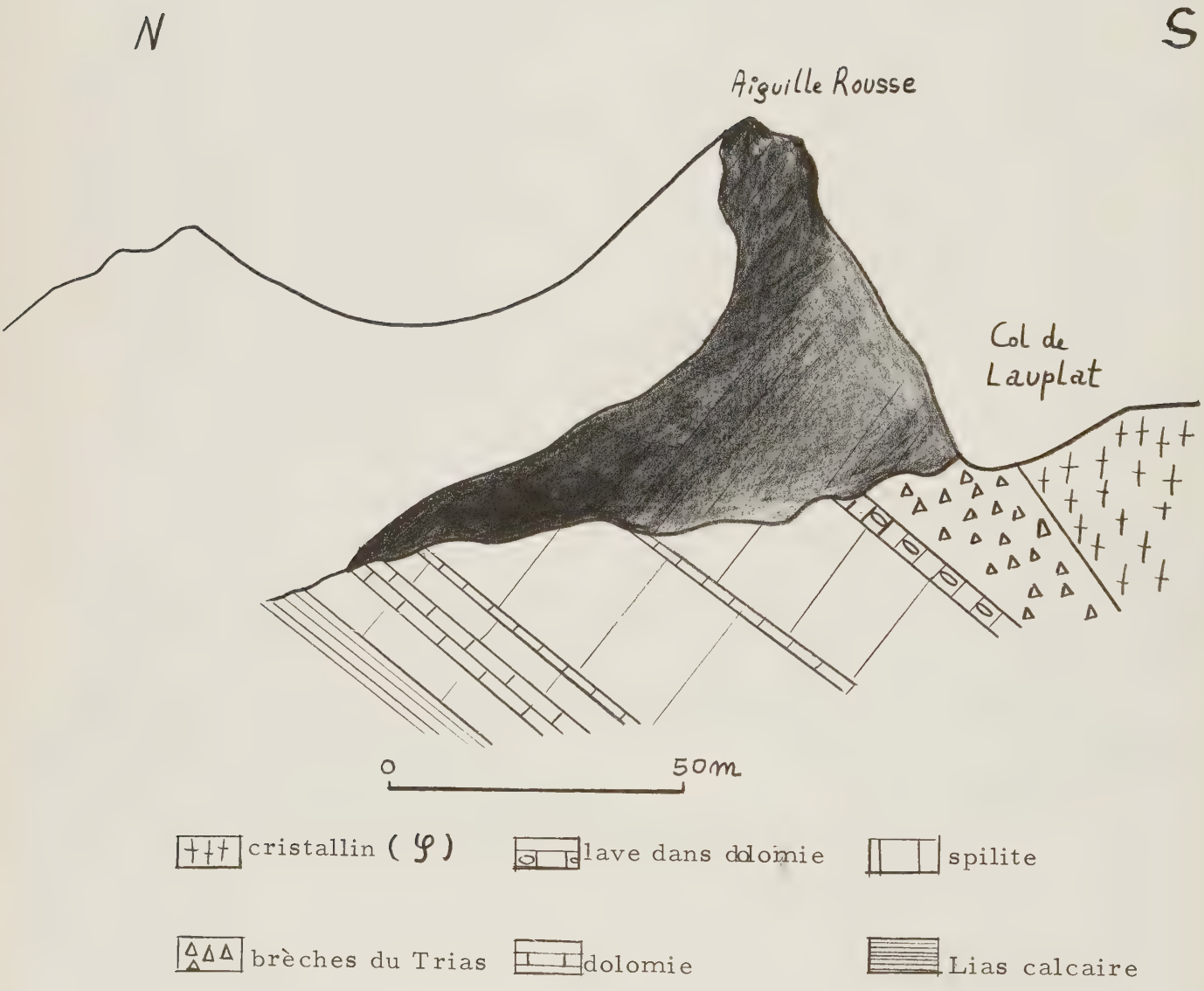
B - Coupe de l'aiguille de Morges (feuille XXXIV - 37, Orcières n° 2, 1/20 000, X = 909, 6 , Y = 285 , Z = 2 800 m (cf. fig. 37)

Cette coupe de 185 m de hauteur est très tectonisée. Le Trias avec ses coulées spilitiques est pincé dans le Lias calcaire. Nous avons, d'Ouest en Est et de la base au sommet, la succession suivante :

1°) Lias calcaire,
contact tectonique,
2°) cargneules,
3°) dolomies avec amas de quartz (de la grosseur du poing), chlorite, calcite et ankérite,
4°) coulées de spilite de 20 m environ avec présence de nodules de quartz, et d'ankérite,
5°) Lias calcaire,
contact tectonique,
6°) quatre coulées spilitiques :
1re coulée : 5 m
2e " : 15 m
3e " : 15 m
4e " : 20 m,
séparées par des niveaux d'argilites vertes et rouges.
7°) Lias calcaire.

Nous avons figuré cette coupe surtout pour les nodules associés aux spilites et les amas présents dans les cargneules et dolomies.

Figure 38 - Coupe du col de Lauplat



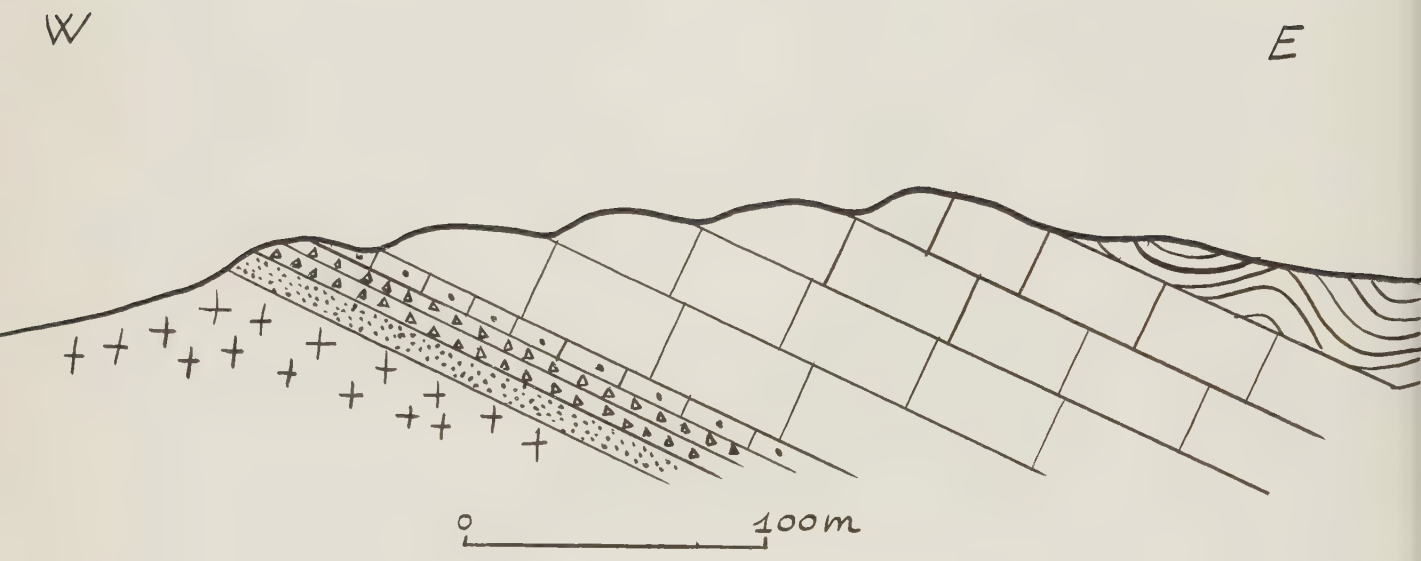
C - Coupe du col de Lauplat (feuille XXXIV-37, Orcières n° 2, 1/20 000, X = 909,2 , Y = 283,5 , Z = 2 838 m)

Elle présente la succession suivante du Sud au Nord (cf. fig. 38) :

1°) cristallin (gneiss à phénocristaux de feldspaths potassiques),
2°) brèche de base du Trias,
3°) lave dans la dolomie,
4°) 1re coulée : 20 m,
5°) dolomie : 1 m
6°) 2e coulée : 30 m
7°) dolomie : 1m
8°) 3e coulée : 0, 50 m
9°) dolomies claires avec passées rouges,
10°) 4e coulée,
11°) Lias calcaire.

Nous avons signalé cette coupe principalement à cause de l'intercalation des coulées dans les dolomies et les calcaires dolomitiques.

Figure 39 - Coupe du lac du Vallon



cristallin (γ du type Rochail)

grès de base du Trias

brèches

calcaires dolomitiques avec quar

spilite

Lias calcaire plissé

D- Coupe du lac du Vallon (feuille La Mure XXXIII-36, 1/20 000, X = 889,5 , Y = 303,7 , Z = 2 600 m)

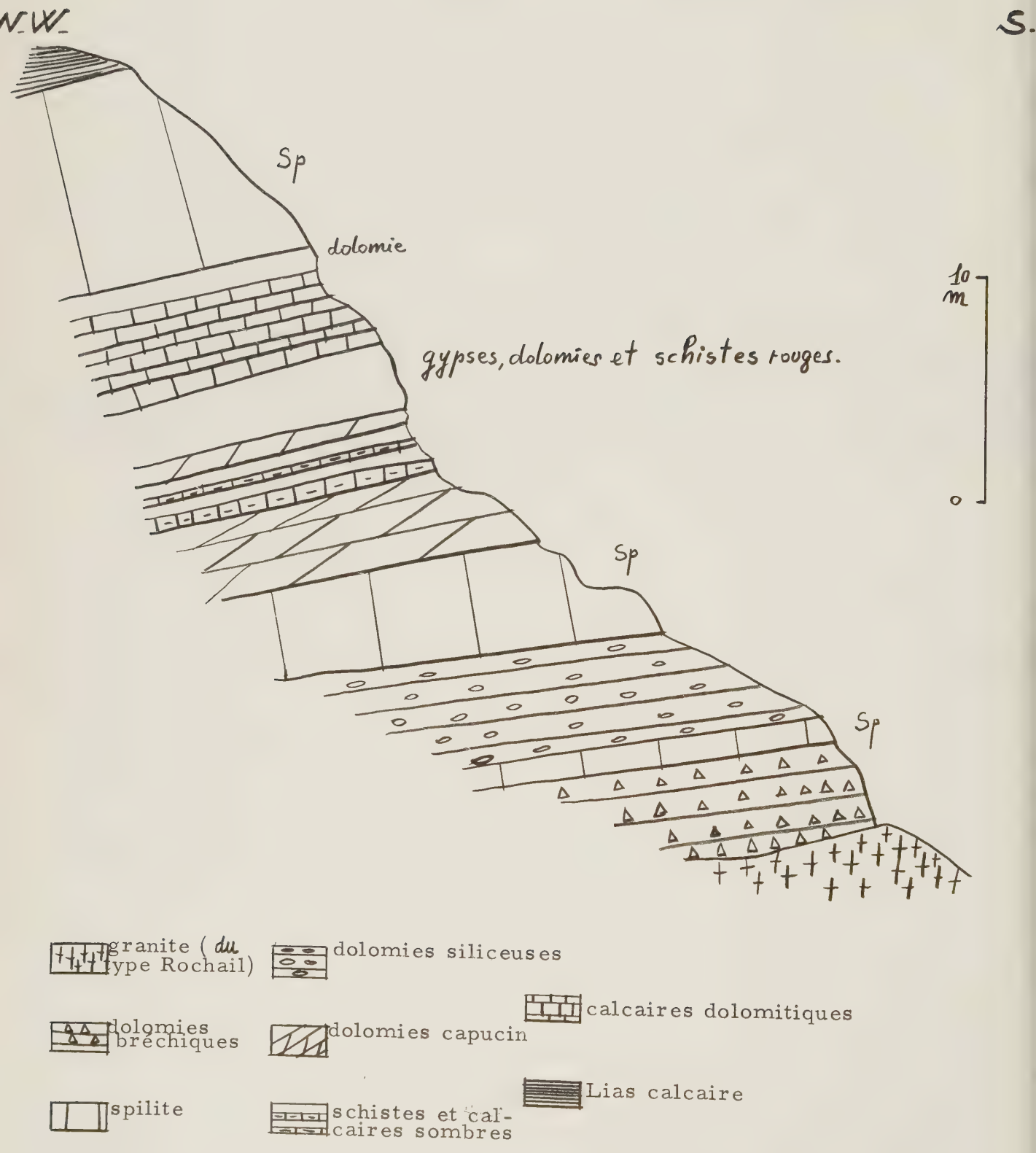
Cette coupe présente d'Ouest en Est (cf. fig. 39) :

1°) cristallin (granite du type Rocahil)
2°) grès de base du Trias : 2 m
3°) brèches pyritisées vers le haut : 10 m,
4°) brèches dolomitiques avec passées rouges et vertes,
5°) calcaires gris silicifiés,
6°) 4e coulée de 15 à 20 m de puissance.

Il n'y a pas de niveau rouge à la base de la première coulée, ni à la base de la seconde coulée.

Cette coupe est intéressante à cause de la présence de brèches pyriteuses et d'argilites rouges et vertes intercalées dans les calcaires dolomitiques. Les calcaires dolomitiques se trouvent à la base des coulées.

Figure 40 - Coupe du Pic Vert



E - Coupe du Pic Vert (feuille La Mure n° 3, 1/20 000,
X = 889,7 , Y = 296,8 , Z = 2 600 m) (cf. fig. 40)

1°) granite de type "Rochail",
2°) dolomie bréchique : 5 m;
3°) 1re coulée de spilites : 1 m,
4°) dolomie siliceuse (rougeâtre) : 5 m,
5°) 2e coulée de spilite : 5 m,
6°) dolomie capucin : 6 m,
7°) schistes et calcaires sombres : 1, 50 m,
8°) dolomie capucin : 1 m,
9°) formation hétérogène à passées de gypse, dolomies, schistes rouges et verts : 4 m,
10°) calcaires dolomitiques + dolomie
11°) 3e coulée de spilites : environ 20 m,
12°) calcaires du Lias.

Synthèse entre ces cinq coupes

A partir des observations faites sur le terrain nous pouvons dresser la liste suivante ayant trait aux gisements de spilites triasiques et à leur contexte.

1°) Présence de minéralisations dans le Trias (chalcopyrite, galène, pyrite : cf. coupe du lac du Vallon) et parfois dans le cristallin voisin (pyrite, chalcopyrite, sidérite : cf. col de Lauplat, lac du Vallon).

2°) Le gypse est souvent associé aux spilites (cf. coupe du Pic Vert, combes de Champ-sur-Drac).

De nombreux gisements présentent une telle association, mais ceux-ci étaient beaucoup trop tectonisés pour en dresser leur coupe.

3°) A proximité des laves spilitiques, dolomies ou calcaires dolomitiques sont toujours présents dans le Trias (cf. lac du Vallon, Pic Vert) ; parfois les coulées sont intercalées entre les dolomies (cf. col de Lauplat).

4°) Spilites et dolomies contiennent des nodules de quartz, de la calcite, des oxydes de fer (cf. aiguille de Morges, lac du Vallon, Pic Vert).

5°) Le Lias calcaire, très épais, surmonte les coulées dans les séries normales. Ce Lias est souvent minéralisé en pyrite et renferme de gros rognons de quartz à proximité de la lave.

6°) Les spilites possèdent des paragenèses minérales hydrothermales (feldspaths alcalins, calcite, chlorite, quartz).

7°) Les "argilites" rouges ou vertes présentes soit entre les coulées, soit dans les calcaires dolomitiques triasiques sont très riches en K_2O par rapport à Na_2O ; elles contiennent également beaucoup de silice et d'alumine. Les "argilites" rouges sont très riches en fer ferrique contrairement aux vertes qui contiennent surtout du fer ferreux et de la chlorite(cf. tableau XVII)

III. CONSIDERATIONS GEOCHIMIQUES A PROPOS DES ROCHES SPILITIQUES DU PELVOUX

De cette série d'observations, et en liaison avec les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail, nous pouvons expliquer quelques points peu clairs ayant trait à la distribution des éléments au sein des coulées spilitiques et dans leur contexte.

a) Les variations des concentrations en Na et K dans les coulées spilitiques sur les échantillons prélevés dans les trois coulées du Pic Vert, cf. p. 116)

Par déduction des observations de terrain et des analyses chimiques sur les échantillons prélevés dans les trois coulées du Pic Vert, nous dressons le schéma (cf. fig. 41, p. 120).

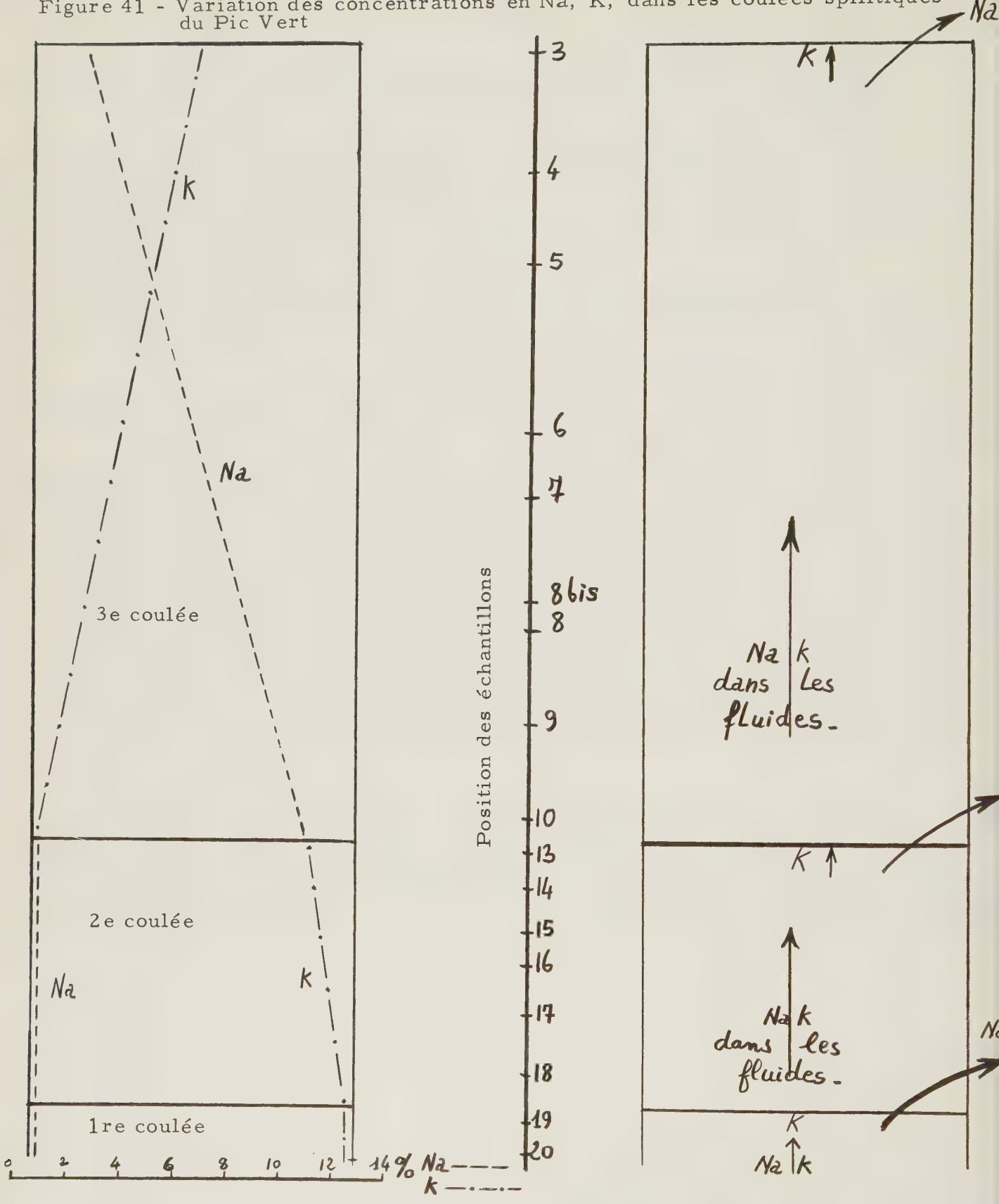
Dans les deux premières coulées, peu épaisses (1 m et 5 m), les concentrations en K sont plus élevées que les teneurs en Na. Ce fait n'est pas étonnant, si nous considérons la mise en place de liquide fondu (lave) accompagné de phases fluides (H_2O , CO_2). De par leur densité, les fluides ont tendance à s'élever vers la surface et à véhiculer les éléments les plus solubles. Ainsi, le sodium (5 fois plus soluble que le potassium dans l'eau et la vapeur d'eau)* aura tendance à se déplacer suffisamment loin et même à s'échapper de la coulée ; au cours du refroidissement, le sodium agira de la même façon, c'est-à-dire qu'il aura tendance à s'échapper de la coulée pour aller vraisemblablement dans la mer tandis que le potassium moins soluble (5 fois moins pour des températures supérieures à 200°C) précipitera.

Si maintenant nous prenons en compte la 3e coulée, très épaisse (15 m), nous aurons un phénomène analogue à celui décrit pour les deux premières coulées; à savoir que le sodium véhiculé par les fluides cheminera de bas en haut et ira enrichir le centre et le sommet de la coulée. Pour expliquer le départ du sodium dans le sommet de cette 3e coulée, nous invoquons le même processus que pour les deux premières.

---

* Pour $T > 200°C$, $P_{H_2O} > 200$ b.

Figure 41 - Variation des concentrations en Na, K, dans les coulées spilitiques du Pic Vert



cf. J. L. TANE et N. VATIN PERIGNON, 1969 et tableau XVI p. 122.

Les arguments précités peuvent être renforcés par le fait que dans d'autres coupés géologiques les "argilites" intercalées rouges et vertes sont excessivement riches en potassium (cf. tableau XVII).

N. B. -

1) Notons également que le sodium ne doit pas être en excès considérable car il n'y a jamais de dépôts de ClNa associés aux spilites et qu'il est très soluble aux températures du milieu marin. Dans ce cas nous pouvons penser que le sodium est dissous par l'eau de mer et qu'il reste dans celle-ci.

2) Toutes les coulées spilitiques ne présentent pas une telle distribution de sodium et de potassium ; ceci peut venir du fait que la phase fluide (H_2O - CO_2) présente dans la lave, lors de l'épanchement, est plus ou moins riche en fluide ou plus ou moins riche en un fluide par rapport à l'autre. Ce fait a une incidence sur les quantités de sodium et de potassium dissoutes, c'est-à-dire sur les quantités véhiculées.

Tableau XVI

Pourcentages des équivalents monométalliques (Na, K, Ca, Mg et Fe) dans les échant
des 3 coulées du Pic Vert

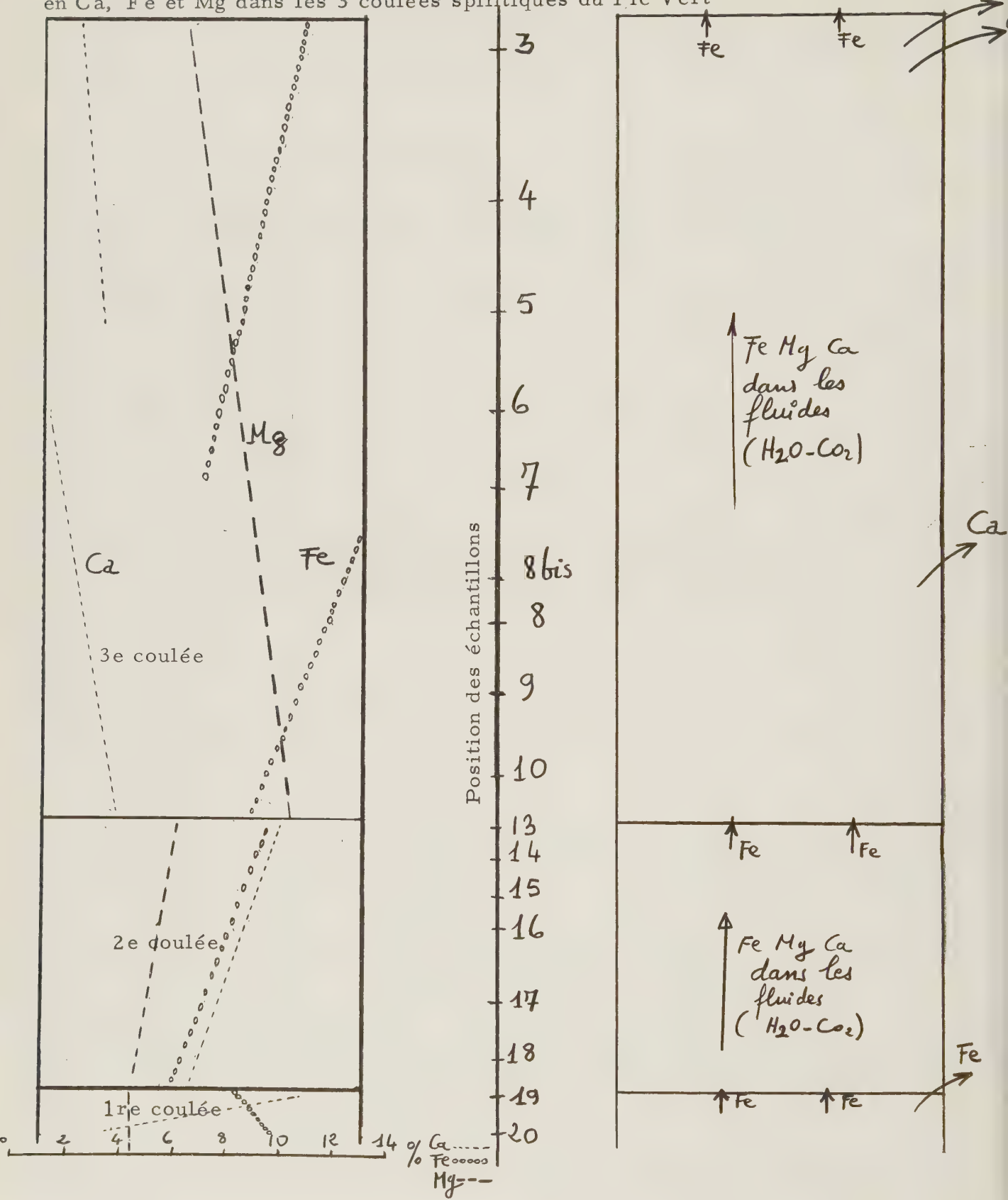
Na	K	Fe	Mg	Ca	échantillons
1,87	7,34	11,12	6,19	4,79	3
8,77	3,67	10,09	7,22	2,69	4
6,28	4,20	8,50	4,94	5,35	5
7,61	4,83	10,06	7,96	1,26	6
7,84	1,51	7,45	9,49	1,58	7
9,41	2,54	12,77	8,17	1,78	8 bis
7,69	2,09	12,11	9,01	2,07	8
9,45	2,24	10,72	8,79	1,20	9
9,08	0,75	8,78	9,78	3,44	10
0,80	10,93	7,18	3,03	7,84	13
0,43	6,77	9,38	11,93	13,59	14
1,10	11,75	9,49	5,46	7,97	15
0,60	10,61	8,19	5,68	8,23	16
0,88	11,88	8,09	5,01	6,41	17
0,98	12,69	5,17	2,28	6,52	18
1,11	11,44	8,36	4,24	10,55	19
0,68	11,62	10,12	4,40	3,74	20

Tableau XVII

Pourcentages des oxydes dans les argilites entre les coulées (analystes (B. USELLE (F. KELLER) (nos 716, 503, 502)

oxydes	col d'Aspres (Oisans) argilites entre 1re et 2e coulées	Le Vet (Oisans) argilites entre 2e et 3e coulées	Le Vet (Oisans) argilites entre 3e et 4e coulées
SiO_2	51,70	48,15	51,40
Al_2O_3	16,80	14,80	14
Fe_2O_3	11,85	3,35	8,65
FeO	0,10	10	3,95
MgO	2,90	8,20	6,85
CaO	2,05	3,40	2,85
Na_2O	1,85	0,05	1,95
K_2O	8,30	2,60	4,45
TiO_2	1,90	1,00	1,30
P_2O_5	0,30	0,20	0,40
MnO	0,05	0,10	0,10
H_2O^+	2,40	7,80	4,30
H_2O^-	0,40	1,10	0,40
	100,60	100,75	100,60
	couleur ROUGE	couleur VERTE	couleur ROUGE

Figure 42 - Variation des concentrations en Ca, Fe et Mg dans les 3 coulées spilitiques du Pic Vert



b) Les variations des concentrations en Ca, Fe et Mg dans les trois coulées spilitiques du Pic Vert

D'après le schéma (cf. fig. 42) montrant les variations des compositions chimiques des quantités d'éléments présents sur une verticale dans les échantillons, nous pouvons faire les remarques suivantes :

1°) Le fer se concentre au sommet des deux dernières coulées spilitiques (2e et 3e). Cette remarque concorde bien avec le fait que le fer se trouve en abondance dans les "argilites" surmontant les coulées.

2°) Il semble que certaines zones de la coulée soient brusquement appauvries en calcium (par exemple le milieu de la 3e coulée).

3°) Les variations de concentration du magnésium semblent plus régulières (cf. fig. 42).

C'est en étudiant le comportement du calcium et du magnésium que nous pouvons tenter d'expliquer la précipitation des dépôts de dolomies et de calcaires au contact des coulées. Par un raisonnement très voisin, nous pouvons concevoir la formation des dolomies ou des calcaires dolomitiques sous-jacents aux spilites : ces formations auraient pour origine la précipitation de sels à partir des fluides sursaturés en carbonates et représentant les conséquences des exhalaisons précédant la venue de la lave. Il est peu probable qu'une grande partie des carbonates soit précipitée à partir des sels contenus dans l'eau de mer sous l'influence de fluides à des pressions de vapeur d'eau et déjà à des températures supérieures à celles régnant dans le milieu marin car les fluides solubiliseraient les sels (carbonates) et ne permettraient pas leur précipitation dans le cas où il n'y a pas excès de soluté.

Par ailleurs, il est possible d'invoquer le rôle (ascendant) des fluides (H_2O - CO_2) afin d'expliquer la formation des nodules de silice que contiennent les niveaux sus-jacents aux coulées. De même, la précipitation des carbonates se fera sous l'influence de fluides très riches en calcium ou en magnésium, éléments susceptibles d'être dissous et véhiculés par le gaz carbonique.

Au cours de l'éruption spilitique, antérieurement et postérieurement à celle-ci, un dégazage inhérent à ce phénomène n'a pas seulement dû être riche en CO_2 mais également en gaz contenant du soufre (H_2S --- So_2---). Ce fluide peut être tenu responsable de la précipitation des sulfures présents aussi bien dans les spilites que dans les calcaires et dolomies sus-jacents. Etant donné que, sur le terrain, nous trouvons des sulfures associés aussi bien aux coulées spilitiques qu'aux calcaires les surmontant, nous pensons que, puisque leur précipitation est vraisemblablement la conséquence du dégazage des laves, la précipitation

des calcaires leur est contemporaine. En d'autres termes, les calcaires que nous voyons au contact des spilites ont dû précipiter alors que les laves n'étaient encore ni refoidies, ni dégazées totalement.

N.B. - Les calcaires sont parfois durcis au contact des laves et leur précipitation, comme l'atteste la figure 43 est bien contemporaine de la mise en place des coulées.

Dans le cas du gypse, associé aux spilites, il semble que les composés gazeux arrivant en milieu oxydant (eau de mer) se transforment en sulfates qui, combinés au calcium présent en excès, favorisent sa précipitation.

Figure 43 - Détail du contact spilite - calcaire liasique dans une coulée d'Oris-en Rattier (Isère)
(X= 878,5; Y= 297,7 ; Z = 1100m
feuille LA MURE n°2 - 1/20.000

c) Problèmes posés quant aux roches spilitiques du Pelvoux

Dans ce chapitre, nous avons mis l'accent sur la solubilité des différents éléments chimiques présents dans les fluides et surtout dans l'eau.

Nous tenons à spécifier que le rôle solvant des fluides n'explique pas tous les problèmes naturels. Cependant, il semble que la distribution des éléments dans la nature obéit fréquemment à la loi de répartition de la matière sous l'influence desfluides (H_2O , CO_2). Ainsi Si, Na, et Al auraient la possibilité d'être véhiculés par l'eau (Ca, Fe, Mg surtout par le CO_2) lors de la montée de la lave et lors de la différenciation des filons.

Le problème de savoir si la lave s'est mise en place à l'air libre ou dans l'eau de mer n'est pas encore élucidé totalement. Il est difficile de savoir à quelle profondeur marine se sont mises en place les coulées spilitiques et les filons du massif du Pelvoux.

N.B. - Des travaux de terrain récents, dans le massif du Pelvoux effectués par R. AUMAITRE et G. BUFFET montrent que des filons lamprophyriques (riches en Na et K) semblent être en relation étroite avec le phénomène de mise en place des spilites. D'autre part d'épais bancs de quartz (20 m) à proximité des coulées spilitiques ont été découverts.

Ces observations de terrain seraient des arguments importants pour renforcer le fait que, pendant la différenciation de ces coulées et de ces filons, les fluides auraient véhiculé de grandes quantités de Si, Na, K et Al, c'est-à-dire les quatre éléments les plus solubles dans l'eau pour des pressions de vapeur d'eau supérieures à 100 b et pour des températures supérieures à 100°C, ainsi que des éléments de type ferromagnésien (Fe-Mg-Ca) lesquels seraient dissous essentiellement par le gaz carbonique.

IV - CONCLUSION

Il semble que les résultats obtenus expérimentalement ne trouvent pas seulement une application partielle au volcanisme spilitique mais également à de nombreux phénomènes naturels observables dans la croûte terrestre.

Dans ce travail il a surtout été question du rôle de l'eau (pouvoir de dissolution),mais le rôle de certains gaz (CO_2 , SO_2, H_2S ...) serait aussi à considérer.

Nous insistons sur le fait que certains éléments chimiques sont solubles dans les fluides seulement dans un domaine bien défini de P_{H_2O} - T alors qu'à l'extérieur de ce domaine ils deviennent très peu solubles (cf. l'élément Si par exemple ; Na, K et Ca sont plus solubles que Si pour des conditions P_{H_2O} - T régnant en suface).

Ainsi, lors de la montée de fluides chargés en éléments dissous, il y a précipitation échelonnée donc distribution des éléments chimiques sur une verticale. Alors que les éléments très solubles ont la possibilité d'être véhiculés le plus loin,les moins solubles ne sont que très peu transportés et précipitent plus rapidement. Mg; Fe et Ca doivent être rendus très solubles par le gaz carbonique.

La précipitation des éléments dissous dans les fluides pourrait donner une explication possible à certains dépôts sédimentaires associés à des roches volcaniques (calcaires, dolomies, couches salines) grâce à l'apport de CO_2 saturé en Ca ou en Mg ; ces fluides arriveraient en milieu marin à la faveur d'ouverture dans le plancher sous-marin.

En ce qui concerne les dépôts siliceux (phtanites, radiolarites, diatomites) nous pourrions invoquer des venues de fluides (H_2O par exemple) chargés en silicium ; la silice étant nécessaire au développement du squelette de ces organismes.

D'autre part, de nombreux phénomènes naturels "connus" tels que les filons "hydrothermaux", les paragenèses hydrothermales, les variations dans le chimisme des roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires sont attribués au pouvoir solvant des fluides.

Au terme de ce travail, nous voulons poser les problèmes des épaisses alternances que fournit le Lias dauphinois (calcaires et argilo-calcaires) ; il semble que le seul fait de la sédimentation issue des phénomènes d'érosion ne soit pas l'unique explication de ces quelques plusieurs centaines de mètres de sédiments.

Nous pensons qu'il serait intéressant de voir la part à donner aux phénomènes d'ascension des fluides dans l'écorce terrestre (au moyen de fractures et capillarité) ; actuellement, nous proposons comme hypothèse le rôle que pourrait jouer le gaz carbonique dans la mise en solution et le transport du calcium et enfin de sa précipitation en milieu marin.

RESUME DES POINTS IMPORTANTS

Examen des facteurs connus présidant à la répartition des roches sur la planète Terre : (cf. chapitre I).

- champ de gravitation,
- répartition de la matière dans les phases et fusion incongruente des silicates,
- possibilité pour les fluides de répartir la matière.

Dans ce travail nous n'avons pris en compte que le rôle de l'eau comme facteur possible de création de roches.

Constatation : l'essentiel de la lithosphère est constitué de huit éléments chimiques : O_2, Si, Na, K, Al, Ca, Fe et Mg.

Hypothèse de départ :
- dégazage intense de la planète (montées progressives de fluides H_2O, CO_2
- d'où formation de l'océan, de l'atmosphère primitive et d'une partie des roches de l'écorce terrestre,
- cycle partiellement ouvert de la matière en accord avec l'augmentation des volumes de l'océan et des continents,

Les deux types d'essais expérimentaux

I - A – Essai de mise en solution des éléments constitutifs du basalte dans un autoclave de volume constant (42 cm^2) pour des valeurs de P_{H_2O} et T allant de 1 b à 600 b d'une part et de 23°C à 500°C d'autre part (cf. page 25).

Durée des essais : 72 h de chauffe,
72 h de refroidissement.

Quantité de poudre de basalte utilisée : 500 mg.
Dosage par absorption ou émission atomique des liquides d'attaque du basalte.
Diffractogramme des résidus solides du basalte.

But de ces essais

Observation de l'ordre de solubilité des différents éléments chimiques (Si, Na, K, Al, Ca, Fe et Mg) dans les liquides .

Transformation éventuelle de la phase solide sous l'action de l'eau (liquide et vapeur).

B - Résultats et interprétation des essais à l'autoclave

- Importance de la variation de la température (plus que celle de la P_{H_2O}) pour expliquer les variations de concentrations de Si, Na, K et Al.

- Le graphe log C = f (T) (cf. page 90).
C = concentration des éléments (en ppm ou mg/l) dissous
T = température des essais.

Si, Na, K et Al montrent un palier de concentration suffisamment net et après 100°C l'ordre de solubilité demeure constant : Si, Na, K et Al.

Ca, Fe et Mg sont les moins solubles ; Ca et Mg présentent un minimum entre 300°C et 400°C ; leur variation de concentration est complexe (pas de palier observable dans le domaine de nos essais).

- Construction vectorielle de V. N. LODOCHNIKOV (cf. page 86) :
liquides très enrichis en Si, Na (surtout), K et Al.

Nous pensons à une différenciation chimique des liquides qui s'enrichissent en alcalins ; alors que Ca, Fe et Mg tendent à se concentrer vers le fond de la colonne de liquide.

- Représentation des concentrations de Ca, Fe et Mg (ramenés à 100 %) et mise en évidence des domaines de même ordre de solubilité de part et d'autre d'un point E d'équisolubilité (300°C - 300 b). Les éléments se répètent périodiquement : Fe, Mg, Ca, Fe, Mg, Ca (à gauche de E) et Mg, Fe, Ca, Mg, Fe (à droite de E). L'inversion dans l'ordre de solubilité doit être liée aux valeurs de la P_{H_2O} et vraisemblablement à celle de la P_{CO_2} (cf. pages 91....).

- Diffractogrammes de phase solide :
cristobalite : présente jusqu'à 400°C - 600 b,
amphibole : présente à 500°C - 450 b et 500°C - 500 b.

Analogie : éléments très fusibles - éléments très solubles,
sauf pour le calcium (peu soluble dans nos essais) mais certainement plus soluble à des P_{H_2O} et à des T plus élevées.

II - A - Essais de mise en solution et précipitation de sels en excès dans l'eau de mer artificielle au moyen d'ampoules à décanter (conditions normales P - T) (cf. page 47)

Sels mis en excès : $Cl_2Mg\ 6\ H_2O$

CO_3Ca

CO_3Mg

$SO_4Ca\ 2\ H_2O$
$SO_4Mg\ 7\ H_2O$
F_2Ca.

Après prélèvement et évaporation de l'eau de mer (1/2 h, 3 j, 1 semaine et 3 semaines) les sels précipités sont analysés (diffraction aux RX).

But de cette manipulation :

Examen critique de la loi classique de précipitation des sels dans l'ordre inverse de leur solubilité.

B - Résultats et interprétation des essais de précipitation (cf. pages 74 et 101)

Les sels les plus abondants ou les sels dont les quantités sont anormalement élevées ont tendance à précipiter en premier lieu.

N. B. - $SO_4Mg\ 7\ H_2O$; CO_3Mg quoiqu'en excès, ces sels ne précipitent pas beaucoup (formation des complexes).

III - Application possible de ces résultats expérimentaux à la géologie de terrain dans le cadre du volcanisme spilitique (cf. chapitre II)

-Problème de la distribution du Na, K, Ca, Fe et Mg dans les coulées spilitiques du Pic Vert.

- Formation des carbonates sous-jacents, sus-jacents, ou entre les coulées spilitiques.

- Origine des "argilites" intercalées présentes entre les coulées.

N. B. - Le dégazage inhérent au phénomène spilitique serait à l'origine de la sédimentation des calcaires sus-jacents aux laves et contemporains de la mise en place des coulées.

Plus généralement :
- formation de phtanites, radiolarites et diatomites ;
- mise en place de filons hydrothermaux et formation de minéraux hydrothermaux;
- variation de faciès dans le chimisme des roches sédimentaires magmatiques et métamorphiques.

N. B. - D'après les résultats des essais expérimentaux, si dans la mer arrivent des fluides (H_2O, CO_2) chargés en éléments dissous, des sels (carbonates) sont susceptibles de précipiter. Ces résultats concordent avec ceux obtenus lors des essais à l'autoclave car, même si pour des conditions P_{H_2O} - T données, des éléments très solubles, ils précipitent lors de conditions favorables (chutes de P_{H_2O}- T.) sont d'autant plus s'ils arrivent en excès en eau de mer.

* * *

En guise de conclusion générale, il me semblerait possible de dépasser le cadre du volcanisme spilitique pour évoquer le rôle des fluides (H_2O, - CO_2) dans la mise en solution et la précipitation (pour des conditions favorables P_{H_2O} - T) des couches carbonatées en général.

Des arrivées, dans la mer, et à intervalle de temps régulier, de gaz carbonique chargé en éléments dissous seraient en mesure de donner une explication à la sédimentation rythmique des épaisseurs considérables de sédiments calcaires.

BIBLIOGRAPHIE : Notes et ouvrages particuliers

APRAHAMIAN (J.), 1969. - Etude géologique des mont. du Beaumont, de La Salette (Isère) (-these III e cycle)- Grenoble.

BARTHOLOME (P.), 1969. - Le cycle géochimique. Soc. Géol. Belg. Ann., vol. 92, n° 1, p. 5-45.

BURNHAM (C. W.) et al., 1970. - Thermodynamic properties of water from 20°C 100 bars t° 1 000°C and 10 000 bars. Geol Society of America-Special paper n° 132.

DEMIANS D'ARCHIMBAUD (J.), MUNIER-JOLAIN (J.), 1971. - Exploration géothermique en Guadeloupe. Annales des Mines, mai.

FRANK (E. W.), 1968. - L'eau supercritique. Endeavour, vol. XXVII n° 101.

GALINOV (E. M.), KUZNETSOVA (N. G.), PROKHOROV (V. S.), 1968. - Sur le problème de la composition de l'atmosphère primitive en liaison avec les résultats des analyses isotopiques du carbone dans les carbonates précambriens. Géochimie n° 11, p. 1376-1381 (en russe).

HELGESON (H. C.), 1969. - Thermodynamics of hydrothermal system at elevated T and P. American Journal of Science, vol. 267, n. 7.

HILL (R. E. T.) BOETTCHER (A. L.), 1970. - E. Os. transactions, Amer. Geophysical Union, vol. 51, n. 4, april.

HOLLOWAY (J. R.), 1971. - Composition of fluide phase solutes in a basalt - H_2O - CO_2 system. Geol. Society of Am. Bulletin n. 82, p. 233-238.

HOLLOWAY (J. R.) and BURNHAM (C. W.), 1971. - Melting Relations of basalt with Equilibrium water pressure less than total pressure (accepted for publication in the Journal of Petrology.

IIYAMA (J. T.), 1961. - Etude préliminaire de la solubilité du basalte dans l'eau à haute température. Bull. Soc. franç. mineral-cristal. n° 84, p. 128-130.

KENNEDY (G. C.), 1950. - P. v. T. relations in water at elevated T and P. Am. Journ. Science, vol. 258 p. 540.

LAUDISSE (R. A.) et KOLB (E. D.), 1969. - La synthèse hydrothermale des cristaux uniques. Endeavour vol. XXVIII, n° 105.

PEDRO (G.), 1970. - L'altération des matériaux calcaires en condition "latéritisante". C. R. A. S. série verte, p. 36

ROMAND (J.), VODAR (B.), 1971. - La matière sous hautes pressions. Revue : Science (n°

TANE (J. L.), 1962. - Contribution à l'étude des laves spilitiques du Pelvoux. Thèse doctorat 3e cycle, Grenoble.

" " ", 1967. - Contribution à l'étude du phénomène de spilitisation. Trav. Lab. Geol. Grenoble, t. 43.

" " ", 1970c. - Sur l'origine du granite et le problème de la formation des continents. C. R. A. S., t. 270, série D, p. 1559-1562.

TANE (J. L.) et VATIN-PERIGNON (N.), 1969. - Les coulées spilitiques du Pic Vert (massif de l'Oisans). Bul. Soc. géol. France, 7e série, t. VI, p. 102 à 105.

" " " et VATIN-PERIGNON (N.), 1970d. - Sur l'origine de l'eau dans le volcanisme spilitique. (Note à paraître, présentée au Congrès géochimique international, Tokyo 1970.

TONANI (J.), 1971. - Méthodes de prospection de l'énergie géothermique. Annales des Mines, mai 1971.

TOURET (J.), 1971. - Métamorphisme et faciès granulite en milieu carboné. C.R. . . . A.S. t. 270, série D, p. 2228.

VATIN-PERIGNON (N.), 1966. - Pétrographie et minéralogie des roches volcaniques et description géologique de la partie centrale du Massif Central. Thèse d'état, Grenoble.

VINOGRADOV (A.P.), 1968. - Geochemical problems in the evolution of the ocean. Lithos, vol. 1, p. 169-178.

VINOGRADOV (A.P.), YAROSHEVSKII (A.A.), ILIN (N.P.), 1970. - Modèle physico-chimique de la répartition des éléments dans le processus de différenciation de la matière du manteau. Geokhimiya, n° 4, p. 389-400, série doc. interne 16, Institut Dolomieu - Grenoble.

WYART (J.), 1943 . - Cristallisation de la silice en présence de l'eau sous pression. B.S.F.M., t. 66, p. 479.

" " , 1947. - Solubilité de la potasse dans la vapeur d'eau et cristallisation de la série amorphe. B.S.F.M., vol. 70, p. 325-330.

YODER (H.S.), SAHAMA (Th. S.), 1957. - Olivine X-ray determination. Amer. Minéral vol. 42, p. 475-491

BIBLIOGRAPHIE : Ouvrages généraux

AUBOIN (J.), BROUSSE (R.), LEHMAN (J.P). 1967. - Précis de géologie, t. 1, Pétrologie. Dunod Université.

BARTH (T. F. W.), 1962. - Theoritical Petrology. J. Wiley and Sons. 2e édition.

BATEMAN (A. M.), 1952. - Economic Mineral Deposits. New York, J. Wiley and Sons. 2e édition.

BESSON (L.), HACKSPILL (L.), HAROLD (A.), 1958. - Chimie minérale, t. 1, P. U. F.

GELINAS (L.), . - Cours sur la règle des phases professé à l'école polytechnique de Montréal (Canada).

KITHAROV (N. I.), 1965. - Problems of geochemistry. Academy of Sciences of the U. S. S. R. Israel programm for scientific translation. Second impression.

KHORZHINSKIJ (D. S.), 1957. - Bases physico-chimiques de l'analyse des paragenèses de minéraux. (Traduit du russe - B. R. G. M.).

LAFFITTE (P.), 1957. - Introduction à l'étude des roches métamorphiques et des gîtes métallifères. Masson et Cie, Paris.

Texte dactylographié par Mesdemoiselles Marie-Ange BIANCHIN, Christiane LOUVAT, Madame TELMAT et imprimé par R. CHABERT.
Les photographies sont de Madame A. ARNAUD et de G. VIVIER.
Ont collaboré à ce travail : Messieurs M. BELIN, J. COCHET, P. GIBERGY et L. GRANET (membres du personnel de l'Institut Dolomieu).

Vu,
Grenoble, le
le Président de la thèse

R. MICHEL

Vu, et permis d'imprimer,
Grenoble, le
le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

M. SOUTIF

Imprimée au Laboratoire
de Géologie et Minéralogie
Université I de Grenoble
1er trimestre 1972